N° D'ORDRE : 757

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Latif RAHIMIAN
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES
INGÉNIEUR DIPLOMÉ
DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DU PÉTROLE ET DES MOTEURS

Première thèse

Contribution à l'étude de l'azéotropie; mélanges binaires.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 juin 1962 devant la commission d'examen

MM. les professeurs WIEMANN ..... *Président*
BRUSSET ..... } *Examinateurs*
MAITTE ..... }

N° D'ORDRE : 757

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Latif RAHIMIAN

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES
INGÉNIEUR DIPLÔMÉ
DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DU PÉTROLE ET DES MOTEURS

Première thèse

Contribution à l'étude de l'azéotropie; mélanges binaires.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 juin 1962 devant la commission d'examen

MM. les professeurs WIEMANN ..... *Président*
BRUSSET ..... } *Examinateurs*
MAITTE ..... }

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et algèbre supérieure
DE BROGLIE	T Théories physiques
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
CHAUDRON	T Chimie appliquée
WYART	T Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique (E.N.S.)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie générale
FAVARD	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du Globe
Mlle COUSIN	T Biologie animale (SPCN)
CHRETIEN	T Chimie minérale
DRACH	T Zoologie
KASTLER	T Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédimentologie
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T Recherches physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée
MORAND	T Physique enseignement
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)
FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
DANJON	T Astronomie
PETIT	T Biologie maritime
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T Embryologie
EICHHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe
L'HERITIER	T Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T Chimie organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Pétrographie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théories physiques
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minéralogie et cristallographie
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
GUINIER	T Physique des solides
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématique
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral
NORMANT	T Synthèse organique générale
BENARD	T Chimie minérale
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale
MARECHAL	T Optique théorique et appl.
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
SALEM	T Mathématiques générales
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T Anatomie et histologie comp.
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANÇON	T Physique (SPCN)
GLANGEAUD	T Géographie phys. et géologie dynamique
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T Tech. mathém. de la phys.
ROCH	T Géologie
SCHATZMAN	T Astrophysique
TERMIER	T Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)
RIZET	T Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique générale
BRUSSET	T Chimie systématique
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)
BRUN	T Mécan. théorique des fluides
LEDERER	T Chimie biologique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.E.	T Chimie organique
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T Energétique générale

ROUAULT	T Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physiologie vég. BMPV
CASTAING	T Physique (Orsay)
CURIEN	T Minéralo. et cristallog.
MOYSE	T Physiologie vég. (Orsay)
NOIROT	T Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie théorique
TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TONNELAT	T Biologie physico-chim.
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches physiques
GUINOCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T Physique (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T Géologie
ALLARD	T Chimie physique
BERTHELOT	T Phys. fondamentale des hautes énergies (Orsay)
BRICART	T Météorologie et phys. de l'atm.
Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie
FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	Etudes des moléculaires naturelles complexes
LENDER	T Biologie animale (SPCN) Orsay
MAGAT	Physioco-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
HAISSINSKY	T Radiochimie
LEMEE	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET	T Chimie (P.C.B.)
JEAN	T Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T Physique SPCN
MICHEL L.	Phys. Théor. des hautes énergies (Orsay)
BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T Thermodynamique et méc.physique
ELLENBERGER	T Géologie appli. s/ le terr.
FRANC	Biol. animale (P.C.B.)
SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI	Physiologie générale
ACHER	Chimie biol. (Orsay)
BAUDOIN	Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT	Biologie animale SPCN
BLAMONT	T Géophysique ionosphère
BOURREAU	Botanique
CURIE D.	Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA	Géologie
FREON	T Chimie organique (Orsay)
HELLER	T Physiologie végétale
TORTRAT	T Calcul des probabilités
CAILLEUX	Géologie (SPCN)
MAGNAN	T Physique (SPCN)
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chim. théor. et à la phys. nucl.
Mlle FOURCROY	Biol. végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. analytique et méc. céleste
Mlle VEIL	Physiologie générale
LWOFF	T Microbiologie
SIESTRUNCK	T Méc. phys. et expérim.
LACOMBE	T Métallur. des métaux nucl.
BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T Mécanique générale
LESIEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
CAIRE	Géographie phys. et géol. dynam.
COMOLET	T Mécanique des fluides
CORABŒUF	Physiologie animale
DELLOUE	Physique de l'exosphère
GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
HOUILLON	Biologie animale P.C.B.
JULLIEN J.	Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER	Anthropologie
NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	Physique E.N.S. (Orsay)
CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T Mathématiques E.N.S. féminines
KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
THIRY	T Mécanique céleste

SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur Henry BRUSSET pour l'attention bienveillante qu'il a bien voulu me manifester ainsi que pour ses précieux conseils.

Je remercie chaleureusement l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE pour toute l'aide matérielle qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Que M. CHOFFE et tous mes camarades du laboratoire trouvent ici mes remerciements les plus sincères pour les services qu'ils m'ont rendus, toujours avec esprit de camaraderie et spontanéité.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549211_0006

PLAN

NOTATIONS

INTRODUCTION

Partie théorique

AZEOTROPISME

1.- GENERALITES

2.- MELANGES BINAIRES

Détermination du point azéotrope
Condition d'existence d'un état équititre
Passage d'un point azéotrope à un autre quand la pression varie
Vérification des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

Partie pratique

1.- APPAREILLAGE

Mode opératoire
Opérations préliminaires
Caractéristiques des produits

2.- ETUDE EXPERIMENTALE

Détermination de la courbe de démixion de l'éthanol-2-méthoxy-hexane
Détermination des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

3.- DISCUSSION

Mélange eau-nitrométhane
Mélange heptane-éthanol-2-méthoxy
Mélange hexane-éthanol-2-méthoxy
Mélange pentane-éthanol-2-méthoxy
Analyse des résultats

4.- TABLEAUX

5.- COURBES ET FIGURES

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

NOTATIONS

a, b, c, A, B	Des constantes.
d_4^t	Densité à la température t en degrés centigrades, rapportée à la densité de l'eau à 4 °C.
L	Chaleur molaire de vaporisation en calories par mole.
log.	Logarithme de base 10.
ln	Logarithme népérien.
n_D^t	Indice de réfraction à la température t °C et pour la raie D de sodium.
N_i	Titre molaire du constituant i quelle que soit la phase.
P_i	Pression partielle du constituant i en mm de Hg.
P	Pression totale, en mm de Hg.
R	Constante des gaz parfaits.
t_{eb}	Température d'ébullition de mélange en degrés centigrades.
Δt	Variation de t_{eb} immédiatement après la prise d'échantillon vapeur.
T	Température absolue en degrés Kelvin.
V_i	Volume molaire du constituant i .
x_i	Titre massique du constituant i dans la phase liquide.
X_i	Titre molaire du constituant i dans la phase liquide.
y_i	Titre massique du constituant i dans la phase vapeur.
Y_i	Titre molaire du constituant i dans la phase vapeur.
α	Volatilité relative.
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i.
π_i	Tension de vapeur partielle du constituant i en mm de Hg.
π_i^o	Tension de vapeur totale du constituant i en mm de Hg.

INTRODUCTION

Notre travail, qui ne constitue qu'une modeste contribution à l'étude de l'azéotropie dans le cas des mélanges binaires, a pour objet de déterminer les courbes d'équilibre liquide-vapeur, de préciser la nature de cette azéotropie et d'en tirer les conclusions qui s'imposent.

Avant d'entreprendre nos expériences nous étudierons, d'une part la thermodynamique de l'azéotropie des mélanges et des mélanges binaires en particulier, et d'autre part nous rassemblerons tous les renseignements d'ordre pratique pour nous guider dans la fabrication de notre appareil. Nous donnerons la description de celui-ci avant de passer à l'exposé de nos expériences.

Pour vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif nous commencerons nos essais par le mélange hétérogène eau-nitrométhane déjà étudié par d'autres (9, 36). Lors de ces essais nous tenterons de vérifier en même temps l'application de la formule de Duhem-Margules (31) à ce mélange. Nous étudierons ensuite les mélanges binaires formés de l'éthanol-2-methoxy et de l'un des hydrocarbures paraffiniques de la série C_5-C_7. Ces trois mélanges présentent la propriété originale de former le système dit "homoazéo-hétérozéotrope". A notre connaissance on a jusqu'à présent peu rencontré de tels mélanges. K. Zieborak et K. Olsezewski (42) ont étudié des systèmes semblables constitués d'acétonitrile (CH_3CN) et d'une série d'hydrocarbures paraffiniques C_9-C_{11}, mais peu de renseignements nous ont été donnés par ces auteurs.

La caractéristique du système homoazéo-hétérozéotrope est que le point de rencontre de la courbe de rosée avec la courbe de bulle est situé en dehors du palier délimitant le domaine de miscibilité partielle.

PARTIE THEORIQUE

AZEOTROPISME

1.- GENERALITES

Soit un système fermé composé d'un nombre quelconque de constituants (dont on se donne les masses initiales), de phases et de réactions chimiques. L'état d'équilibre d'un tel système est, d'après le théorème de Duhem (31) complètement déterminé par deux variables indépendantes. Sa variance, exprimée par la règle des phases, est :

$$V = 2 + (c-r) - \varphi$$

où :

2 indique les variables indépendantes de température et de pression ;
c indique le nombre de constituants se trouvant au sein du système fermé ;
r indique le nombre de réactions effectuées au sein du système fermé ;
(c-r) est "le nombre de constituants indépendants" ;
φ indique le nombre de phases existant au sein du système fermé.

Lorsque le système est de variance 1, c'est-à-dire que $\varphi + r > c$, il est dans un "état indifférent" et le théorème ci-dessus se trouve en défaut si l'on choisit comme variables indépendantes la température et la pression. Tout mélange azéotrope est précisément un état indifférent du fait qu'il est considéré comme un seul constituant ($V = 1$). Par conséquent si nous choisissons comme variables le volume et la température le théorème de Duhem sera alors valable.

En effet nous dirons qu'un système fermé effectue une transformation azéotropique lorsque la masse de l'une de ses phases s'accroît aux dépens des autres sans que se modifie la composition des phases. Les conditions d'une telle transformation se scindent en deux groupes. Le premier exprime que le système doit être équititre c'est-à-dire que les deux phases doivent avoir la même composition ; le second groupe exprime que la vitesse de passage de chaque constituant doit être proportionnelle au titre de ce constituant.

Dans les courbes d'équilibre, d'après le théorème de Gibbs-Konovalon (31), tout état équititre correspond toujours à un extremum (maximum, minimum ou inflexion horizontale) de pression à température constante , la réciproque de ce théorème étant également vraie.

Pour un équilibre isobare l'azéotrope est dit positif lorsqu'à l'état équititre l'extremum se traduit par un minimum de température ; il est dit négatif pour un maximum de celle-ci.

La règle de Vrevsky (31) nous apprend que dans le cas d'un azéotrope positif une augmentation de la température élève le titre azéotropique du constituant qui possède la plus grande chaleur latente de vaporisation.

Le phénomène de l'azéotropie apparaît seulement dans les mélanges qui s'écartent du mélange idéal. Dans une solution parfaite ou idéale il n'y a ni chaleur de mélange, ni variation

de volume, ni modification de forces d'interaction moléculaire. Il en résulte qu'une solution ne pourra être parfaite que si les molécules des différents constituants sont suffisamment semblables tant au point de vue des interactions qu'elles exercent les unes sur les autres qu'au point de vue de leurs formes et de leurs dimensions.

Parmi les solutions réelles (non parfaites) on distingue deux cas limites :

- Solutions dites régulières où la chaleur de mélange est la seule cause d'écart à l'idéalité. En d'autres termes la chaleur de mélange est du même ordre que l'énergie d'agitation thermique.
- Solutions dites athermiques où la chaleur de mélange est négligeable et les écarts à l'idéalité ont une origine entropique.

Mais les solutions réelles ne figurant pas toujours dans les cas limites les écarts sont dus aux diverses causes ; par exemple l'important rôle joué par les interactions moléculaires provoque la formation des complexes associés. Une énergie d'interaction forte et un mode d'association entre les molécules favorisant la formation de grands complexes conduisent alors à la démixion où les constituants forment des mélanges partiellement miscibles. Alors l'aspect de la courbe de démixion est connu selon la chaleur de mélange : pour un mélange exothermique nous avons une température critique de dissolution inférieure et pour un mélange endothermique nous avons une température de dissolution supérieure.

Bono (3) donne une méthode très intéressante de détermination de la composition du point critique de la courbe de démixion par l'équation suivante :

$$X_1 = \frac{\sqrt{V_1^2 + V_2^2 - V_1 V_2} - V_1}{V_2 - V_1}$$

L'application de cette formule suppose que les molécules sont sphériques, non polaires et monomoléculaires (molécules associées et polymérisation sont exclues).

Nous remarquons donc facilement que ce sont toujours les écarts à l'idéalité qui sont responsables de l'azéotropie et qui introduisent des complications dans l'étude d'équilibre liquide-vapeur des mélanges. Dans ce cas, certaines lois simplificatrices telles que la loi de Raoult (40) ($\pi_i = \pi_i^o X_i$) et la loi de Nernst selon laquelle le rapport des titres d'un constituant dans les deux phases ne dépend que de la pression et de la température mais est indépendant de la composition du système, ne s'appliquent plus.

2.- MELANGES BINAIRES

Non seulement tous les principes thermodynamiques énoncés précédemment restent valables dans le cas des mélanges binaires, mais ils se trouvent remarquablement simplifiés. Ainsi la variance pour un équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur où toute réaction chimique est exclue, se réduit à V = 2. Dès lors, l'équation de Duhem-Margules de forme générale :

$$\sum X_1 \, \delta \ln P_i = 0$$

à température et à pression constantes, prend la forme simple :

$$X_1 \left(\frac{\partial}{\partial X_1} \ln P_1\right)_{T,P} + X_2 \left(\frac{\partial}{\partial X_1} \ln P_2\right)_{T,P} = 0$$

Cette relation est valable quels que soient les écarts aux lois des solutions idéales, pourvu seulement que la phase gazeuse soit formée d'un mélange de gaz parfaits et que le volume spécifique molaire des constituants soit négligeable à l'état liquide par rapport au volume molaire des mêmes constituants à l'état gazeux, ce qui est fréquent quand le mélange est loin du point critique.

Dans le cas où la phase gazeuse n'est pas considérée comme un mélange de gaz parfaits, les pressions partielles sont remplacées par les coefficients d'activité des deux substances telles que (ce sont les coefficients d'activité en phase liquide c'est-à-dire $= \frac{\text{activité}}{X}$) :

$$X_1 \left(\frac{\partial}{\partial X_1} \ln \gamma_1\right)_{T,P} = X_2 \left(\frac{\partial}{\partial X_2} \ln \gamma_2\right)_{T,P}$$

Or nous avons $X_1 + X_2 = 1$ et γ ne dépend que de X_1 et X_2 quand la pression et la température restent constantes. Mais à pression constante et à température variable l'équation précédente s'écrit :

$$X_1 \, d \ln \gamma_1 + (1-X_1) d \ln \gamma_2 + \frac{\Delta H}{RT^2} dT = 0$$

où le terme correctif introduit par Ibl et Dodge (19) désigne la chaleur intégrale d'une molécule de mélange au facteur $\frac{1}{RT^2}$ dT près.

Ecrivons l'équation de Duhem-Margules pour un mélange réel binaire qui est de la forme :

$$X_1 \, \delta \ln \gamma_1 + (1-X_1) \, \delta \ln \gamma_2 = 0 \qquad (A)$$

Dérivons-la par rapport à X_1 ce qui donne :

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 + \left(X_1 \, d \ln \gamma_1 + X_2 \, d \ln \gamma_2\right) = 0$$

Mais d'après l'équation (A), la somme des deux derniers termes étant zéro, en intégrant nous aurons :

$$\int_0^1 \log\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 = 0$$

Lorsque la chaleur d'excès Q de mélange n'est pas négligeable et qu'on a toujours une pression et une température constantes, on fait intervenir dans les calculs la valeur de Q donnée par Redlich-Kister selon l'expression suivante :

$$Q = X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2$$

Dérivons Q par rapport à X_1 :

$$\frac{dQ}{dX_1} = \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) + \left(X_1 \frac{d}{dX_1} \ln \gamma_1 + X_2 \frac{d}{dX_1} \ln \gamma_2\right)$$

où la deuxième parenthèse étant nulle, nous trouvons :

$$\int_o^1 \frac{dQ}{dX_1} dX_1 = \int_o^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 - \int_{X_1=0}^{X_1=1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Mais l'intégrale $\int_o^1 dQ$ le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur où pour $X_1 = 0$ on a $Q_o = 0$ et pour $X_1 = 1$ on a $Q_1 = 0$, est nulle du fait que la chaleur de mélange d'un constituant pur est nulle. Il en résulte que :

$$\int_o^1 dQ = \int_o^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 - \int_{X_1=0}^{X_1=1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

et lorsque la chaleur de mélange a une valeur assez faible on a pratiquement :

$$\int_o^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 = 0$$

Cette dernière équation est surtout employée pour vérifier la courbe d'équilibre liquide-vapeur .

Détermination du point azéotrope

La détermination expérimentale du point azéotrope par tâtonnement est souvent longue et peu précise. Il est recommandé de le vérifier par les moyens dont on dispose et dont nous donnerons la description (ci-dessous).

Une méthode simple est préconisée par Potier (30), qui consiste à éliminer la pression partielle de l'un des deux constituants entre les deux équations suivantes :

$$X_1 \left(\frac{\partial}{\partial X_1} \ln P_1\right)_{T,P} = X_2 \left(\frac{\partial}{\partial X_2} \ln P_2\right)_{T,P}$$

$$P_1 + P_2 = P$$

et à calculer la pression partielle de l'autre constituant et sa composition dans la phase vapeur.

Ceci est un problème intéressant car les mesures de tension totale et de point d'ébullition sont généralement plus sûres, plus faciles et plus rapides que la détermination expérimentale complète des diagrammes de rosée et de bulle. C'est évidemment aussi un moyen de vérification de la qualité des diagrammes expérimentaux complets lorsqu'on les possède. Mais il ne faut jamais oublier que l'équation de Duhem-Margules n'est rigoureusement valable que pour des transformations simultanément isobares et isothermes portant sur les gaz parfaits.

Une méthode pratique suggérée par Hollo (18) est basée sur les résultats de l'expérience. En effet, on peut tracer la courbe de la différence de température entre le point de bulle et le point de rosée en fonction de la composition ; le point minimal de cette courbe donne la composition azéotropique.

Si la solution est régulière et la phase vapeur considérée comme un mélange de gaz parfaits, la composition de l'azéotrope s'exprime par :

$$X_{az} = Y_{az} = \frac{1}{2} + \frac{RT}{2a} \ln \frac{\pi_2^0}{\pi_1^0} \quad (a = C^{te})$$

Lorsque les tensions de vapeur sont égales le titre azéotropique devient égal à 0,50.

D'autres expressions thermodynamiques peuvent aussi permettre le calcul du point azéotrope, telles par exemple :

$$X_{az} = Y_{az} = \frac{1}{1+\sqrt{\frac{\ln P_2 - \ln P}{\ln P_1 - \ln P}}}$$

et :

$$\frac{X_{az}^2}{(1 - X_{az})^2} = \frac{L_1 T_2 (T_1 - T)}{L_2 T_1 (T_2 - T)}$$

où T, T_1 et T_2 sont les points d'ébullition, en degrés absolus, du mélange azéotrope et des constituants purs 1 et 2.

Condition d'existence d'un état équititre

Par définition, pour un état équititre ou un point azéotrope, nous avons $X_1 = Y_1$ et $X_2 = Y_2$. En appliquant la loi de Raoult généralisée :

$$\pi_1 = \gamma_1 \pi_1^0 X_1 \quad \text{et} \quad \pi_2 = \gamma_2 \pi_2^0 X_2$$

et la loi de Dalton :

$$P_1 = PY_1 \quad \text{et} \quad P_2 = PY_2$$

et la condition d'équilibre :

$$\pi_1 = P_1 \quad \text{et} \quad \pi_2 = P_2$$

nous trouvons aisément la relation :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\pi^0_2}{\pi^0_1}$$

Il faut donc que la solution s'écarte suffisamment de l'idéalité pour que le rapport des coefficients d'activité puisse être égal pour certaines valeurs de fraction molaire à π^0_2 / π^0_1.

Quand on a $\pi^0_1 = \pi^0_2$, le moindre écart à l'idéalité suffit à faire apparaître un extremum dans la courbe de la pression totale en fonction de la composition et l'on peut affirmer que le système aura un état azéotrope s'il existe une température telle que $\pi^0_1 = \pi^0_2$, c'est-à-dire s'il existe un point d'intersection des courbes de tension de vapeur des corps purs.

Passage d'un point azéotrope à un autre quand la pression varie

Kaiser (21) a constaté que le rapport de la température azéotropique T (en degrés absolus), sous une pression donnée, à la température d'ébullition T° (en degrés absolus) de l'un quelconque des constituants du mélange pris à l'état pur sous la pression azéotropique, conserve une valeur sensiblement constante (à 1 % près) pour un même mélange lorsque la pression varie :

$$\frac{T}{T^\circ} = C^{te}$$

Un autre procédé préconisé par Zawisza (41) a pour base théorique l'équation générale de Van Der Waals dans laquelle les données du point critique interviennent :

$$\frac{T}{T_c} = \psi \left(\frac{P}{P_c}, \frac{V}{V_c} \right)$$

T_c, P_c et V_c étant respectivement la température du point critique, la pression critique et le volume critique d'une molécule de substance. Les rapports $\frac{T}{T_c}$, $\frac{P}{P_c}$ et $\frac{V}{V_c}$ sont dits température, pression et volume réduits.

En effet, la loi des états correspondants dans le cas d'une substance pure qui peut être de la forme :

$$\frac{T}{T_c} = F \left(\frac{P}{P_c} \right)$$

est valable pour un mélange de composition azéotropique tel que :

$$\frac{T_{az}}{T_{c\,az}} = F_{az}\left(\frac{P_{az}}{P_{c\,az}}\right)$$

Mais d'après la loi d'additivité nous avons pour le mélange binaire :

$$F_{az} = X_1 F_1 + X_2 F_2$$

où F_1 et F_2 sont les équations correspondantes des substances 1 et 2. Il s'ensuit la relation :

$$T_{az} = T_{c\,az}\left(X_1 \frac{T_1}{T_{c_1}} + X_2 \frac{T_2}{T_{c_2}}\right)$$

qui n'est vérifiée que si la pression est assez élevée, et que l'auteur fixe dans le rapport :

$$\frac{P}{P_c} \geqslant 0,20$$

L'application de cette méthode exige déjà la connaissance des paramètres du point critique du mélange azéotropique. Hougen et Waston nous présentent leur procédé sous la forme :

$$P_{az} = P'_{az}\left(\frac{X_1 \pi_1^0 + X_2 \pi_2^0}{X'_1 \pi_1^{0'} + X'_2 \pi_2^{0'}}\right)$$

où P_{az}, π_1^0, π_2^0, X_1 et X_2 sont la pression totale de l'azéotrope, les tensions de vapeur des constituants 1 et 2 et leurs compositions molaires à la température t, P'_{az}, $\pi_1^{0'}$, $\pi_2^{0'}$, X'_1 et X'_2 correspondent à la température t'.

L'influence de la pression sur le déplacement du point azéotrope peut se résumer, dans la majorité des cas, de la façon suivante :

Dans le cas d'un azéotrope positif, la pression change la composition en faveur du constituant ayant la plus forte chaleur de vaporisation moléculaire.

Vérification des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

A part la méthode de Potier déjà citée, de domaine d'application limité, nous disposons des équations de Van-Laar (28) :

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B}\frac{X_1}{X_2}\right)^2} \qquad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{A}{B}\frac{X_2}{X_1}\right)^2}$$

où l'on a, au point azéotrope :

$$\gamma_1 = \frac{P}{\overset{0}{\pi}_1} \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \frac{P}{\overset{0}{\pi}_2}$$

On calcule tout d'abord les constantes A et B pour la composition azéotropique et, ensuite, connaissant ces constantes de Van-Laar, on détermine pour chaque valeur de X_1 les coefficients d'activité γ_1 et γ_2 le long de la courbe expérimentale d'équilibre liquide-vapeur. Les compositions de la phase vapeur s'obtiennent par :

$$Y_1 = \frac{\gamma_1 \overset{0}{\pi}_1 X_1}{P} \quad \text{et} \quad Y_2 = \frac{\gamma_2 \overset{0}{\pi}_2 X_2}{P}$$

Enfin on cherche la température pour laquelle $Y_1 + Y_2 = 1$ ou, ce qui permet cette recherche, $\gamma_1 \overset{0}{\pi}_1 X_1 + \gamma_2 \overset{0}{\pi}_2 X_2 = P$.

Un autre procédé consiste à appliquer la relation :

$$\int_0^1 \log \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dX_1 = 0$$

où l'on trace la courbe de $\log \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ en fonction de X_1 et l'on vérifie l'égalité des aires que cette courbe forme des deux côtés de l'axe des abscisses.

Lorsque le mélange est hétérogène les constantes de Van-Laar se calculent d'après :

$$\frac{A}{B} = \frac{\left(\frac{X_1}{X_2} + \frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_2}\right)\left(\frac{\log \frac{\bar{X}_1}{X_1}}{\log \frac{X_2}{\bar{X}_2}}\right) - 2}{\left(\frac{X_1}{X_2} + \frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_2}\right) - 2\left(\frac{X_1 \bar{X}_1 \log \bar{X}_1/X_1}{X_2 \bar{X}_2 \log \frac{X_2}{\bar{X}_2}}\right)}$$

$$A = \frac{\log \frac{\bar{X}_1}{X_1}}{\frac{1}{\left(1 + \frac{A}{B}\frac{X_1}{X_2}\right)^2} - \frac{1}{\left(1 + \frac{A}{B}\frac{\bar{X}_1}{\bar{X}_2}\right)^2}}$$

où X_1 et $\bar{X}_1$ sont les compositions molaires des extrémités du palier délimitant la zone de miscibilité partielle.

Si les formules approchées de Van-Laar ne s'appliquent pas au mélange étudié on pourra essayer la formule de Redlich-Kister qui est de la forme :

$$\log\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = b\left(1 - 2X_1\right) + c\left[6X_1\left(1 - X_1\right) - 1\right]$$

où b et c sont des constantes. Dans ce cas on calcule d'abord b et c par quelques points expérimentaux et on prend les valeurs moyennes qu'on emploie afin de déterminer $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$.

Ensuite connaissant les tensions de vapeur pour chaque valeur de X_1 nous calculons :

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\,\frac{\pi_1^0}{\pi_2^0}\,\frac{X_1}{1-X_1}$$

et la volatilité relative :

$$\alpha = \frac{Y_1\,X_2}{X_1\,Y_2}$$

Enfin la relation :

$$Y_1 = \frac{\alpha X_1}{1 + (\alpha - 1)\,X_1}$$

nous donne la valeur correspondante de Y_1 pour chaque valeur de X_1.

PARTIE PRATIQUE

1.- APPAREILLAGE

La grande variété des ébulliomètres employés est souvent due aux modifications apportées à ceux-ci par différents auteurs et exigées par la nature des mélanges traités.C'est ainsi que les dispositifs réalisés pour les mélanges homogènes diffèrent de ceux destinés aux mélanges hétérogènes. Un appareil fonctionnant en système dynamique homogène ou hétérogène (5, 13) ne convient pas en système statique. Les pressions auxquelles les expériences se déroulent sont aussi causes de ces modifications ; les problèmes de résistance des matériaux et de corrosion ou l'affinité de ces derniers avec les mélanges se posent différemment lorsqu'il s'agit de pressions de quelques centaines (4, 33, 34, 35) ou de pressions de quelques dizaines d'atmosphères (2, 14, 26, 27, 29, 38), ou bien de pressions moins importantes (20). Selon les propriétés physico-chimiques des mélanges, on doit adopter soit un chauffage exclusivement extérieur, soit un préchauffage de la phase vapeur (11, 15), soit encore une surchauffe de celle-ci (5). D'autre part la méthode d'analyse des phases est également susceptible d'introduire d'importantes modifications (22, 32) ; de même la miscibilité partielle (6, 37) peut compliquer le dispositif qui dans ce cas est nécessairement muni d'un agitateur approprié.

Pour toutes ces raisons, il est difficile de trouver dans le commerce un type d'appareil standard. Cependant pour faire le choix d'un ébulliomètre, nous avons étudié quelques types d'appareils parmi les plus perfectionnés (5, 10, 15) et les plus couramment utilisés.

C'est en tenant compte des considérations ci-dessus mentionnées et de l'usage que nous voulions faire -analyse de la phase vapeur condensée en deux phases par les volumes et les densités - que nous avons envisagé notre propre dispositif. Celui-ci est, en gros, du type classique dit à "circulation", mais conçu pour des mélanges à miscibilité partielle ; nous donnons (figure 1) le schéma de l'appareil. Dans la conception de cet appareil dont le fonctionnement est d'autant plus délicat que les propriétés physiques des produits sont voisines et que le mélange est hétérogène, nous avons pris les précautions suivantes :

1. Empêcher, par une agitation constante, la formation d'un gradient de concentration et de température à l'intérieur de l'alambic. Notre choix est arrêté sur un agitateur seringue avec réfrigérant qui est actionné par un moteur et monté par un rodage conique. La graisse de ce rodage est maintenue à une température bien inférieure à son point de fusion grâce au réfrigérant et cela malgré la vapeur chaude émanée du bouilleur.

2. Empêcher à la fois la condensation partielle et la surchauffe de la vapeur par un chauffage approprié de la phase vapeur. Ceci est assuré par une résistance chauffante extérieure afin de compenser les pertes de calories de la vapeur. Le mélange est porté à l'ébullition par une autre résistance chauffante extérieure.

3. Empêcher que la vapeur condensée retombe dans le bouilleur, et ceci est réalisé par le tube intérieur t_i qui dépasse légèrement la paroi inférieure du tube t_e.

4. Le condensat froid doit être aussi bien mélangé que possible. A défaut de cela nous avons réduit son volume par le tube capillaire t_c.

5. Emploi d'un thermomètre sensible au 0,1 °C.

6. La recirculation doit se faire sans accumulation de la vapeur condensée avant le capillaire. D'où la nécessité du gros robinet n° 4 à trois voies qui relie ce dernier au condensateur R.

7. Le temps d'équilibre doit être aussi court que possible. Dans la pratique de notre appareil il varie selon la pression et augmente avec la volatilité pour dépasser trois heures dans le cas du pentane. L'équilibre est atteint lorsque le reflux à l'intérieur de l'alambic est nul et que la vapeur n'est pas surchauffée. Ceci est constaté au moyen de deux thermocouples en opposition dont la différence de température est transmise - par la force électromotrice ainsi créée - à un galvanomètre sensible au 0,05 de degré centigrade.

8. Nous avons prolongé le serpentin du condenseur R bien plus bas que t_e afin que la vapeur condensée soit assez froide et que sa tension ne gêne pas la descente du condensat quand on fait le vide par le sommet du condensateur R. La présence des deux petits réfrigérants au-dessous du robinet n° 4 a le même but.

9. Le grand réfrigérant R est monté d'un piège refroidi par acétone + neige carbonique afin d'empêcher toute fuite de vapeur.

10. Le vide s'effectue par une pompe à eau munie d'un système automatique de régulation de pression en vue de supprimer toute fluctuation de pression au cours de chaque essai.

11. Le puits thermométrique T_o est amovible permettant également l'introduction de produits dans le bouilleur.

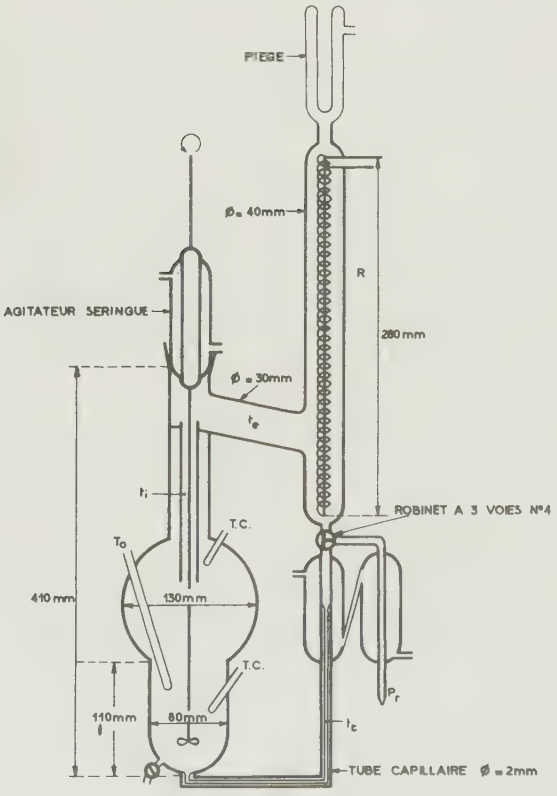


Fig.1.
Ebulliomètre à circulation.

12. Le bouilleur (alambic) et son col jusqu'à t_e sont thermiquement isolés.

13. Le tube t_e est assez large permettant un équilibre de pression facilement atteint entre R et l'alambic.

14. La prise de vapeur est faite par P_r et dans la même condition de pression que l'appareil tout entier.

Mode opératoire

Introduire 250 à 300 cm^3 de mélange de composition connue dans le bouilleur. Cette quantité dépasse légèrement la partie cylindrique de celui-ci pour pénétrer dans le ballon. Le puits thermométrique est alors suffisamment immergé dans le liquide. Ensuite mettre en marche l'agitateur et faire circuler le mélange eau-alcool dont la température est réglée par le régulateur d'une machine à froid dite "Colora" dont le thermomètre de contact peut descendre jusqu'à - 40 °C dans les réfrigérants mis en série. Enfin brancher les résistances chauffantes et manier le rhéostat de chauffage afin de fournir la quantité nécessaire de calories au mélange en vue d'avoir assez de vapeur émise.

Une fois l'équilibre établi, attendre une demi-heure pendant laquelle le thermomètre ne doit pas bouger et le spot du galvanomètre reste au voisinage de zéro avec sa plus grande sensibilité. Faire alors une prise d'échantillon de vapeur par P_r à la même pression que celle régnant dans l'appareil. Nous nous sommes bornés à prendre 1 à 2 cm^3 dans une microburette graduée au 1/100 cm^3 et attendre une bonne demi-heure pour que cet échantillon ait la température ambiante. Un thermomètre suspendu à la burette donne celle-ci.

Connaissant la température et le volume de chaque phase nous déterminons la composition massique de la vapeur d'après les courbes de démixion et de densité de chaque phase déterminées par nous. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et précise. Quand la composition de la phase vapeur est en dehors du domaine de démixion nous cherchons la composition de la phase vapeur d'après l'indice de réfraction déterminé sur les courbes de référence que nous avons tracées à partir des résultats expérimentaux.

Mais quand la concentration d'un des constituants de la phase liquide est faible, les résultats obtenus sont moins sûrs. En effet, lorsqu'un constituant a un pourcentage de l'ordre de 1 à 5 et le volume de vapeur recueilli est à l'état condensé de l'ordre de 1 cm^3, une bonne partie de ce constituant passe dans la vapeur et l'équilibre est, à coup sûr, rompu. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu déterminer avec précision les extrémités des courbes d'équilibre que l'on peut d'ailleurs voir sur les figures. D'autre part, en passant de l'heptane au pentane la volatilité des mélanges croît rapidement ce qui nous a obligés à prendre plus de précautions et mener les expériences avec plus de minuties. Prenons par exemple le mélange éthanol-2-méthoxy pentane qui est le plus volatil et donc le plus délicat à manipuler.

Dans l'étude de celui-ci nous avons eu à faire face aux difficultés résultant de la volatilité du pentane. En effet, cet hydrocarbure s'évaporant facilement à la température ambiante nous avons dû le garder dans une chambre froide et prendre l'échantillon à la température de celle-ci. Cependant, au moment de l'introduction dans l'ébulliomètre, nous ne pouvons empêcher une perte inévitable et non négligeable dont l'évaluation se fait par une pesée test. Il est évident que cette perte varie selon la masse du pentane, le temps de transvasement, la température ambiante et même la manière de transvaser. Après avoir fait quelques essais nous sommes amenés à évaluer cette perte à 1,5 % du poids du pentane pris.

Le fluide circulant dans le réfrigérant est laissé à -5 °C et nous avons pris des échantillons de vapeur dans la microburette dont le grand volume libre à la partie supérieure est refroidi.

De la sorte, nous avons jugé suffisamment efficaces les moyens ainsi employés pour éviter de grosses erreurs expérimentales. Nous sommes encore loin de la perfection mais les résultats expérimentaux figurant aux tableaux donnés plus loin sont assez concordants pour nous permettre de penser que les précautions prises étaient bien nécessaires. De plus, les pressions étant de 760, 600 et 450 mm de Hg nous nous sommes abstenus - toujours à cause de la volatilité du pentane - d'effectuer des expériences à des pressions plus basses.

Remarques

1.- De toute manière, au moment de la prise d'échantillon, quel qu'en soit le mélange, l'équilibre à proprement parler est rompu et cela se manifeste par une variation de la température du thermomètre, aussi faible soit-elle. Nous représentons cette variation par Δt qui est obligatoirement positive dans le cas des azéotropes positifs ; ceci est le cas le plus fréquemment rencontré, y compris tous les mélanges dont nous avons fait usage.

2.- La vitesse d'agitation doit être assez grande pour éliminer la formation d'un gradient de température à l'intérieur de l'alambic. Elle ne doit pas non plus dépasser une limite supérieure, sinon l'agitateur s'arrêterait par grippage. On atteint la vitesse optima lorsque, à l'équilibre, une augmentation de vitesse de l'agitation ne fait pas varier la température d'équilibre.

3.- Pour procéder à la détermination de la composition de l'éthanol-2-méthoxy dans la phase vapeur, Verner (39) propose une méthode d'analyse chimique. Cette méthode étant longue et ne s'appliquant qu'aux mélanges ne contenant qu'une très faible quantité d'éthanol-2-méthoxy, nous ne l'avons pas employée.

4.- Nous avons constaté que pour un même mélange, le temps d'équilibre s'accroît légèrement avec la pression.

Au cours de nos expériences nous avons dû recourir à d'autres appareils, soit pour trouver une courbe de démixion, soit pour préciser les points d'ébullition. Nous avons intitulé ces travaux "opérations préliminaires" ; nous en donnerons ci-après une description rapide.

Opérations préliminaires

Dans ce domaine nous avons tenu à vérifier les courbes de démixion des mélanges pentane-éthanol-2-méthoxy ; heptane-éthanol-2-méthoxy (16) et à déterminer le domaine de miscibilité du mélange hexane-éthanol-2-méthoxy. Le dispositif utilisé est appelé "Appareil pour mesure du point de trouble" dont le schéma est présenté sur la figure 2.

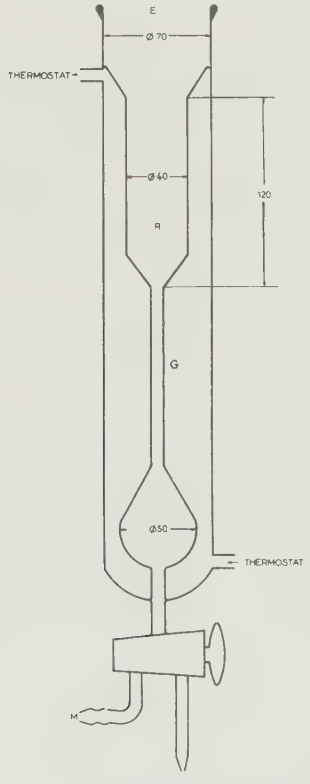


Fig. 2. Appareil de mesure du point de trouble.

L'intérêt de cet appareil est sa grande précision prouvée par la vérification des courbes ci-dessus citées, d'une part, et son emploi pratique d'autre part ; son mode d'emploi est le suivant :

Faire monter le mercure par M jusqu'au niveau supérieur de la microburette G graduée au 0,01 cm^3. Introduire par E le mélange de composition volumétrique connue dans R, le volume de mélange devant être convenable. Boucher en E avec un bouchon traversé par un agitateur. Mettre en marche ce dernier et faire circuler le fluide du thermostat afin de maintenir le mélange à la température constante voulue. L'agitation se fait avec prudence et avec une vitesse convenable pour que le mélange n'éclabousse pas les parois de R et cela pendant un bon quart-d'heure. Arrêter l'agitation et attendre au moins une demi-heure (ce temps est variable selon le mélange et la composition) pour que les phases se séparent et que l'équilibre entre elles s'établisse. Baisser ensuite mais très doucement le niveau de mercure jusqu'au moment où la phase dont le volume est le plus faible pénètre entièrement dans G de sorte qu'on puisse lire son volume. Ainsi pour chaque volume v_1 du constituant 1 versé dans v_2 (volume du constituant 2) on mesure le volume v de la phase légère par exemple (si celle-ci a le volume le plus faible des deux phases). En traçant la courbe $v = \alpha_1 v_1 - \beta_1$, où $\frac{\beta_1}{\alpha_1}$ indique le volume v_1 au point de

trouble (v = o). Nous avons donc procédé de cette manière et avons trouvé la courbe de démixion du mélange éthanol-2-méthoxy hexane (voir courbe 15).

Dans le cadre des opérations préliminaires nous nous arrêtons aussi sur un ébulliomètre destiné à la détermination des courbes de tension de vapeur (24) ou à la détermination du point d'ébullition d'un mélange homogène.

Le schéma de l'ébulliomètre que nous avons employé est donné sur la figure 3 avec quelques détails. Cet appareil est d'un emploi simple et rapide. On introduit le produit pur par E qui est ensuite relié au manomètre. La quantité de substance est telle qu'elle atteint le niveau N. Un thermomètre de précision de 0,1 °C est placé dans le puits thermométrique.Les parois sont thermiquement isolées et le produit est porté à l'ébullition par un système de chauffage disposé en C. Au bout d'un quart-d'heure d'ébullition, l'équilibre est établi et le thermomètre donne alors la température constante du point d'ébullition. On répète la manipulation à des pressions différentes et on exprime les résultats sous forme de graphique pour obtenir la courbe de tension de vapeur cherchée. Nous nous sommes servis de cet appareil pour vérifier essentiellement les points de bulle de nos mélanges, dans le domaine de miscibilité totale bien entendu, et pour contrôler les branches inférieures des courbes 4, 5....13 et 14.

Caractéristiques des produits

Bien que d'après leurs densités et leurs indices de réfraction les produits chimiques que nous avons utilisés aient été d'un haut degré de pureté, nous les avons tous distillés et avons analysé, par chromatographie en phase gazeuse, le pentane, l'hexane et l'heptane (de

TABLEAU I

Tableau comparatif des caractéristiques des produits

Nom	Formule	Données de la littérature				Résultats expérimentaux		
		$t_{éb.}$ °C	d_4^{20}	n_D^{20}	L	$t_{éb.}$ °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Eau	H_2O	100 (25)	0,9982 (28)	1,3330 (25)	10700 (25)			
Nitrométhane	CH_3NO_2	101,3 (25)	1,1371 (1)	1,3818 (8)	8130 (28)	101,4	1,1367	1,3821
Ethanol-2-methoxy	CH_3-O-CH_2-CH_2OH	124,3 (17)	0,9652 (28)	1,4028 (7)	7680 (12)	124,2	0,9551	1,4025
Pentane	C_5H_{12}	36,2 (17)	0,626 (17)	1,3576 (28)		36,2	0,626	1,3574
Hexane	C_6H_{14}	69 (17)	0,6603 (17)	1,3753 (17)	7025 (28)	68,8	0,660	1,3750
Heptane	C_7H_{16}	98,4 (25)	0,684 (25)	1,3877 (7)	7630 (28)	98,3	0,6835	1,3876

Remarque : Au début de notre exposé nous donnons une liste explicative des notations adoptées.

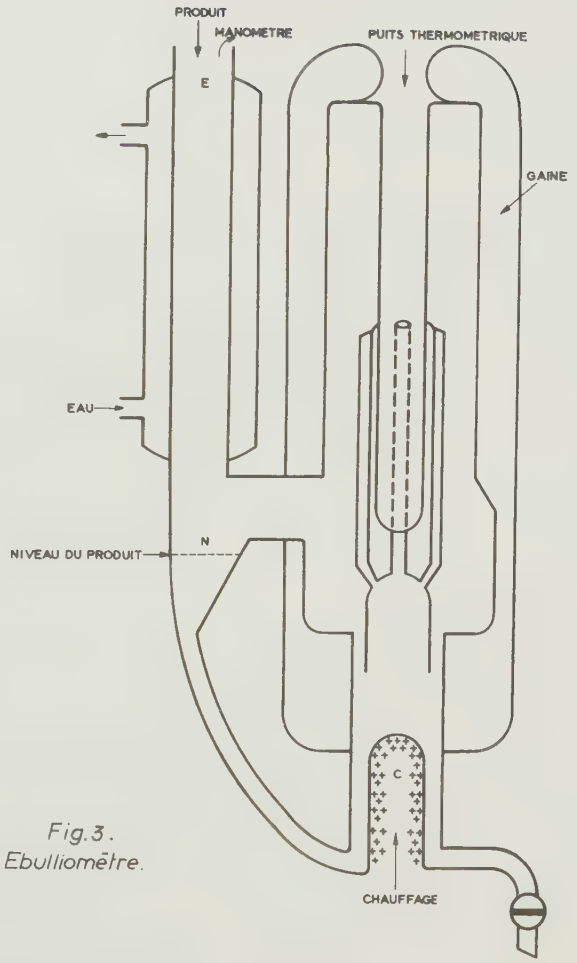
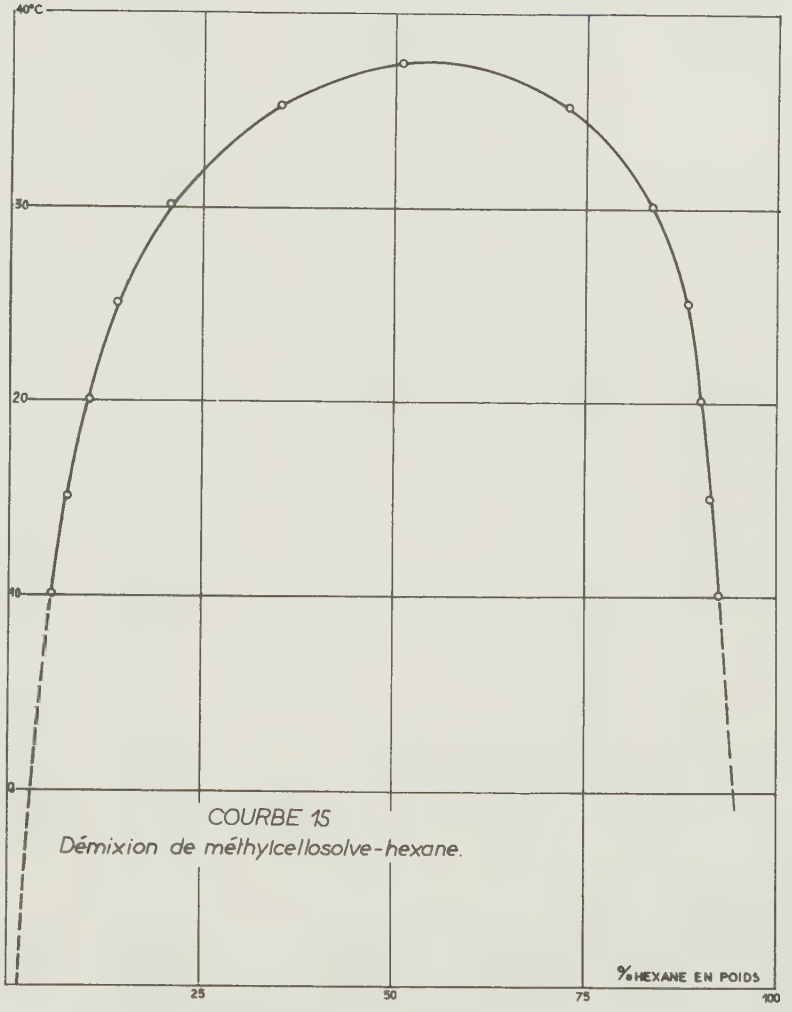


Fig.3.
Ebulliomètre.



COURBE 15
Démixion de méthylcellosolve-hexane.

marque Philips). Nous avons ainsi trouvé comme degré de pureté, respectivement 99, 43 %, 99 et 6 % et 99, 35 %. Nous n'avons pas éprouvé de difficulté pour conserver nos produits à l'état pur. Cependant, dans le cas de l'éthanol-2-méthoxy qui est très avide d'humidité, nous avons dû le tenir en permanence au contact de tamis moléculaires pour éliminer les moindres traces d'eau ayant pu pénétrer dans le récipient chaque fois que nous l'avons débouché.

La pureté des produits a été vérifiée par mesure de la densité, de l'indice de réfraction et du point d'ébullition. Dans le tableau qui suit, nous donnerons les constantes physiques de nos produits, lesquelles constantes sont comparées à celles de la littérature. Signalons en passant la parfaite concordance entre les données de la littérature et ces résultats expérimentaux dont les points d'ébullition sont obtenus dans la condition standard de pression de 760 mm de Hg.

On voit, d'après le tableau I, que les points d'ébullition et les chaleurs de vaporisation des deux constituants du mélange eau-nitrométhane sont assez voisins ; pour cette raison la détermination de l'équilibre liquide-vapeur doit se faire à l'aide d'un appareil précis. Les résultats satisfaisants que nous avons obtenus avec notre dispositif pour la détermination de cet équilibre confirment une fois de plus l'efficacité de celui-ci.

2.- ETUDE EXPERIMENTALE

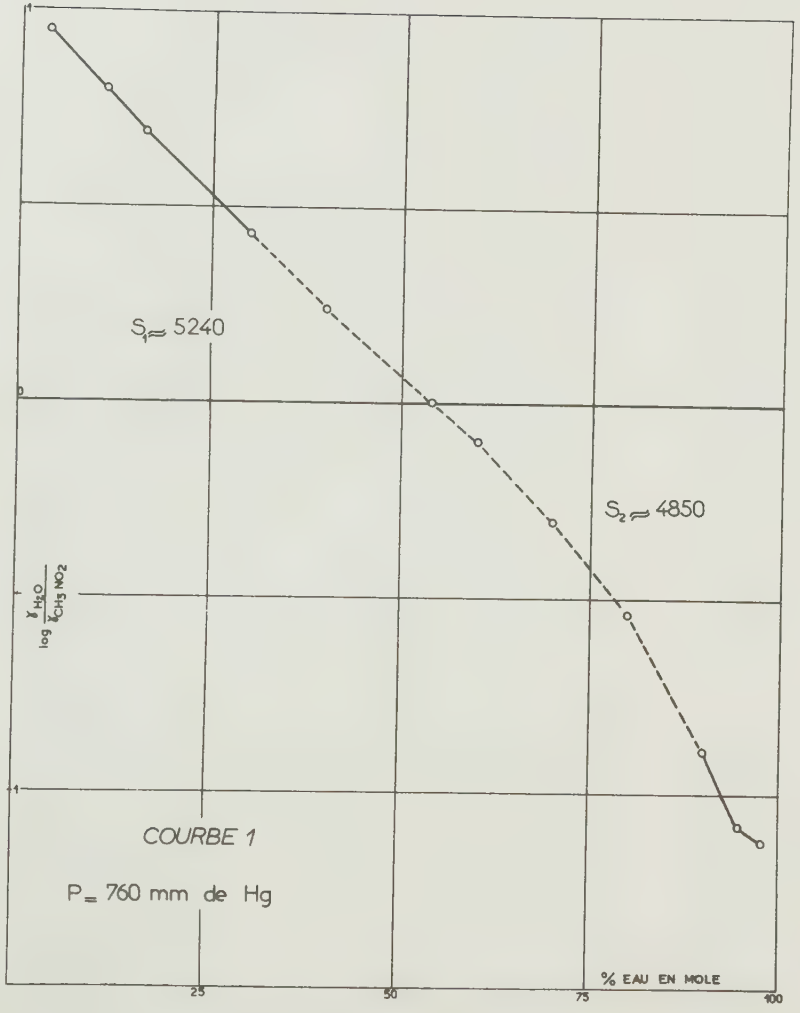
Détermination de la courbe de démixion de l'éthanol-2-méthoxyhexane

La courbe de dissolution de la méthylcellusolve (c'est le nom commercial de l'éthanol-2-méthoxy) n'étant pas connue avec l'hexane, nous l'avons déterminée à l'aide de "l'appareil pour mesure du point de trouble". Les résultats absolument reproductibles et témoignant de l'exactitude de l'appareil sont présentées par la courbe 15. Nous avons ensuite tenté d'appliquer la formule de Bono à cette courbe et nous avons trouvé $X_{c_6} = 0,322$ tandis que la valeur expérimentale de la composition de l'hexane correspondant à la température critique de dissolution est de 0,504. Bien que l'erreur de lecture soit grande, l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est beaucoup trop important (de l'ordre de 36 %) pour l'attribuer à la seule erreur de lecture. Ceci n'est pas étonnant car les mélanges satisfaisant à cette forme ne sont pas très fréquents : en effet pour satisfaire à cette formule les molécules des constituants doivent être à la fois sphériques, non polaires et monomoléculaires.

Nous avons repris les mêmes calculs avec les mélanges éthanol-2-méthoxy-heptane et éthanol-2-méthoxy-pentane dont les courbes de dissolution sont connues et nous avons constaté que pour ces mélanges aussi, la formule de Bono ne s'applique pas.

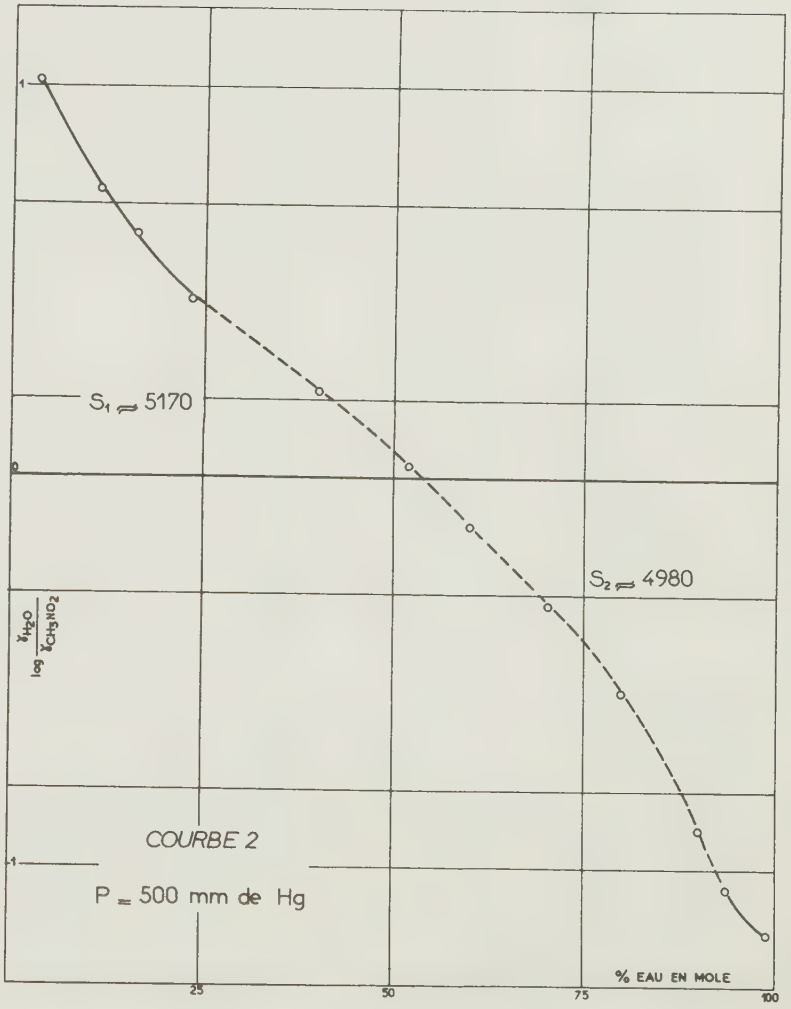
Détermination des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

Avant d'entreprendre la discussion des résultats expérimentaux des mélanges, précisons que dans le choix des pressions, nous avons été guidés par le souci de passer du domaine de miscibilité totale au domaine de miscibilité partielle. Autrement dit nous avons abaissé la pression, à partir d'un mélange azéotrope, pour étudier son comportement lorsqu'il se transforme en un mélange hétéroazéotrope ou homoazéo-hétéroazéotrope. Nous donnerons plus loin, les diagrammes expérimentaux pour chaque mélange et pour chaque pression ; nous donnerons également les tableaux correspondants complétés le plus souvent par des calculs théoriques.



COURBE 1

P = 760 mm de Hg



COURBE 2

P = 500 mm de Hg

3.- DISCUSSION

Les résultats expérimentaux figurant aux tableaux sont naturellement entachés d'erreurs qui se répartissent en trois catégories différentes. La première catégorie comprend les erreurs de lecture de la température, de la pression et de l'indice de réfraction, les erreurs de pesées et de pertes de produits par transvasement. La deuxième catégorie englobe les erreurs de calcul sur Y. La troisième catégorie d'erreurs découle des imperfections de l'appareil qui provoquent la rupture d'équilibre au moment de la prise d'échantillon de vapeur. Mais l'allure générale des courbes et la concordance des points étant satisfaisantes nous pouvons négliger les erreurs qui restent dans les limites acceptables.

Mélange eau-nitrométhane

Ce mélange, comme nous l'avons signalé, nous a servi de repère pour déterminer le degré de précision de notre appareil. Les coordonnées du point azéotrope que nous avons trouvé à la pression de 760 mm de Hg concordent à moins de 7 % près avec celles de Schumacher (35).

Résultats de Schumacher :

$$y_{H_2O} = 0,236 \qquad t_{eb} = 83,6\ ^\circ C$$

Nos résultats :

$$y_{H_2O} = 0,255 \qquad t_{eb} = 83,4\ ^\circ C$$

Pour y_{H_2O} l'écart entre les résultats de Fowler (9) et de Schumacher est de l'ordre de 10 %. Nous avons vérifié l'exactitude de la composition de l'azéotrope par la formule :

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\, dX_1 = 0$$

en supposant que le mélange était homogène. La courbe 1 où les aires S_1 et S_2 sont très voisines constitue une preuve.

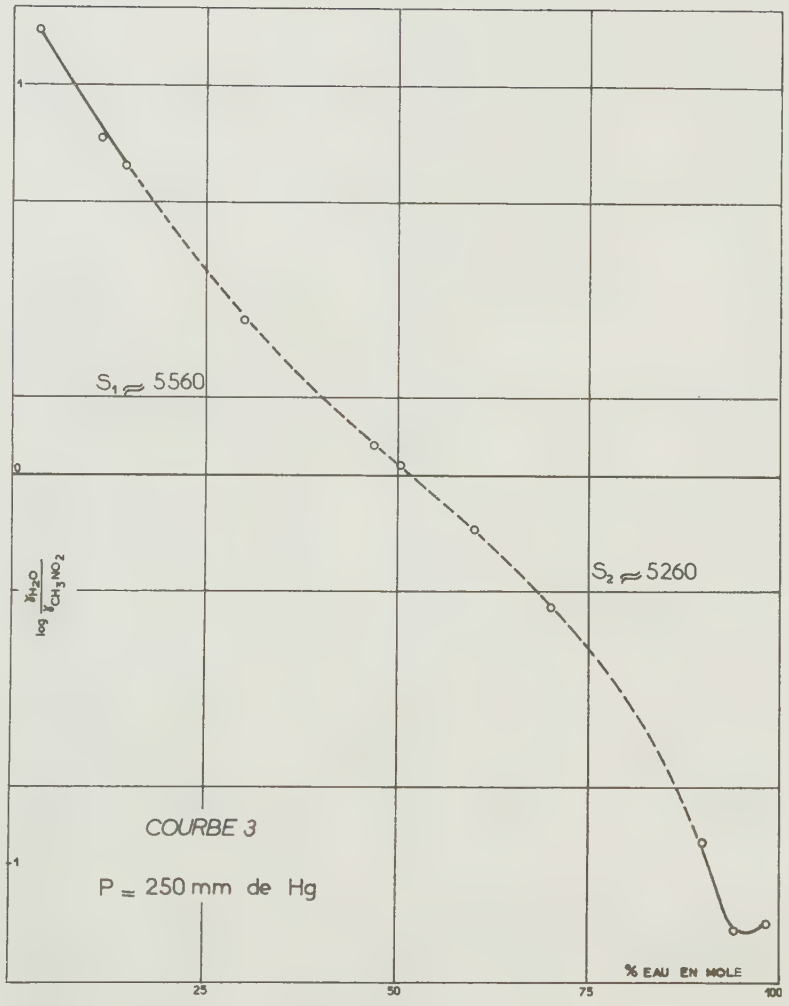
Nous avons continué les expériences sous des pressions de 500 et de 250 mm de Hg et avons tenté également d'appliquer la même formule dont les courbes 2 et 3 prouvent une fois de plus que les résultats sont suffisamment précis et que notre appareil fonctionne avec une efficacité certaine. Les trois diagrammes d'équilibre liquide-vapeur sont réunis sur les courbes 1, 2, 3.

Nous avons enfin tracé le lieu des points hétéroazéotropes et cherché le point de rencontre de ce lieu avec la courbe de démixion :

$$y_{H_2O} \simeq 0,28 \qquad t_{eb} \simeq 104\ ^\circ C$$

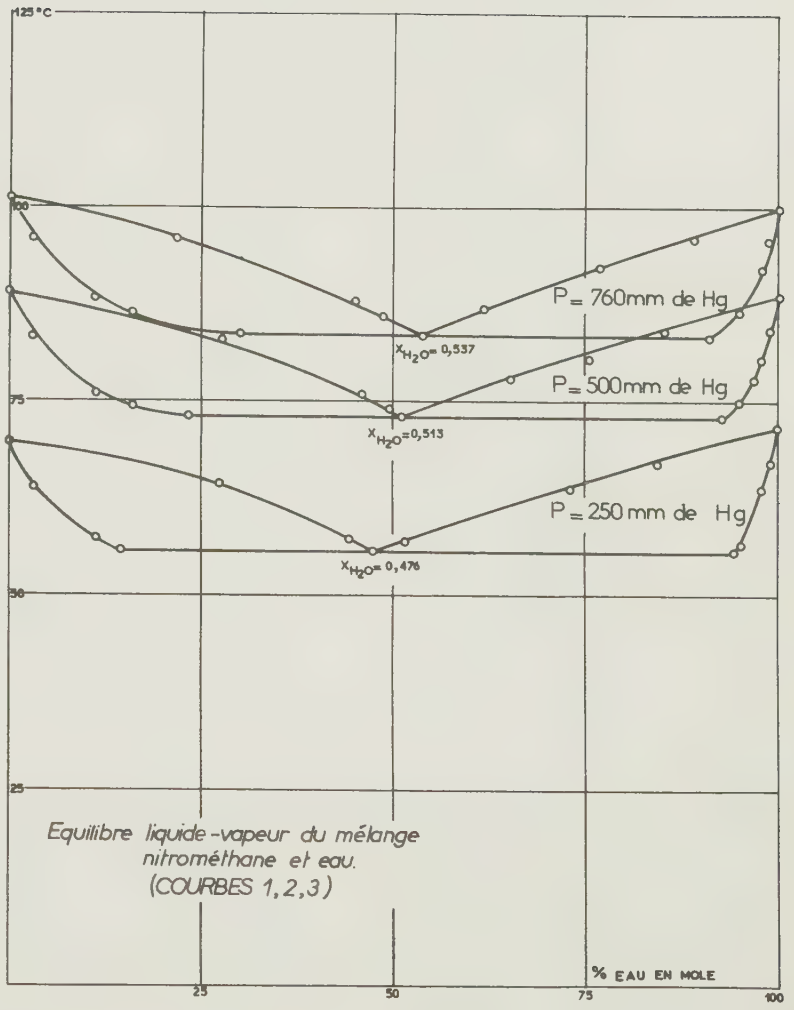
Mélange heptane - éthanol - 2 - méthoxy

Les expériences ont été faites sous des pressions de 760, 400, 133 et 70 mm de Hg. Nous donnons les résultats aux tableaux IV, V, VI et VII et les diagrammes correspondants 4, 5, 6 et 7.



COURBE 3

P = 250 mm de Hg



Equilibre liquide-vapeur du mélange nitrométhane et eau.
(COURBES 1, 2, 3)

Tableau IV

Ethanol-2-méthoxy-heptane sous la pression de 760 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)					
$100\,x_{c_7}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_7}$	Δt °C	X_{c_7}	Y_{c_7}	$\log \gamma_{c_7}$	$\log \gamma_{éth.}$	γ_{c_7}	$\gamma_{éth.}$	$t_{éb.}$ °C	Y_{c_7}
2,5	118,3	28,2	0,2	0,019	0,230	0,64300	0,00012	4,39	1,00	119,2	0,147
5,0	113,3	43,9	0,2	0,039	0,373	0,63006	0,00051	4,27	1,00	115,6	0,266
9,2	104,6	59,6	0,2	0,071	0,530	0,60851	0,00179	4,06	1,00	110,2	0,405
16,8	97,7	73,3	0,2	0,133	0,676	0,56750	0,00650	3,69	1,01	103,2	0,558
25,3	94,3	72,8	0,1	0,203	0,671	0,51930	0,01630	3,31	1,04	97,3	0,648
47,1	92	75,3	0	0,404	0,699	0,37069	0,08279	2,35	1,21	91,3	0,772
49,4	91,2	75,1	0,1	0,426	0,696	0,35370	0,09484	2,26	1,24	91,1	0,777
68,6	91,8	76,1	0	0,625	0,707	0,20117	0,26965	1,59	1,86	90,3	0,783
83,0	90,8	78,6	0	0,788	0,736	0,08322	0,55780	1,21	3,61	90,6	0,760
86,2	90,6	81,	0,05	0,826	0,764	0,10679	0,65592	1,17	4,53	90,3	0,762
88,7	91,5	81,8	0,1	0,857	0,773	0,04269	0,74690	1,10	5,58	90,6	0,752
90,4	90,8	81,4	0,3	0,877	0,769	0,03259	0,81420	1,08	6,52	90,6	0,753
94,6	91,3	87,4	0,25	0,929	0,841	0,01208	1,00547	1,03	10,13	91,1	0,773
98,2	95	90,4	0	0,976	0,877	0,00146	1,22216	1,00	16,68	94	0,863

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 0,65546 B = 1,34630

Tableau V

Ethanol-2-méthoxy-heptane sous la pression de 400 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)					
$100\ x_{c_7}$	$t_{éb.}$ °C	$100\ y_{c_7}$	Δt°C	X_{c_7}	Y_{c_7}	$\log \gamma_{c_7}$	$\log \gamma$ éth.	γ_{c_7}	γ éth.	$t_{éb.}$ °C	Y_{c_7}
2,5	99,3	25,9	0,10	0,019	0,210	0,69487	0,00049	4,95	1,00	99,5	0,185
5	91,7	46,4	0,20	0,039	0,397	0,67912	0,00063	4,77	1,00	95,2	0,325
9,3	83,5	66,0	0,20	0,072	0,596	0,65303	0,00022	4,5	1,00	89,7	0,478
16,8	77,0	73,6	0,20	0,133	0,679	0,60390	0,00782	4,02	1,02	82,5	0,633
25,8	75,1	77,1	0,15	0,203	0,719	0,54675	0,01939	3,52	1,05	77,7	0,717
47,1	72,9	79,1	0	0,404	0,742	0,37701	0,09510	2,38	1,24	72,2	0,800
49,4	72,5	77,5	0,05	0,426	0,723	0,35822	0,14490	2,28	1,39	71,5	0,788
68,6	72,5	79,4	0	0,625	0,746	0,19364	0,29470	1,56	1,97	72,5	0,798
83	72,8	81,9	0,05	0,788	0,775	0,07682	0,58150	1,19	3,81	76	0,749
86,2	72,4	82,7	0,05	0,826	0,784	0,05447	0,67510	1,13	4,73	72,2	0,778
88,7	72,2	82,4	0,05	0,857	0,781	0,03846	0,76030	1,09	5,76	72,2	0,777
90,4	72,2	81,3	0,20	0,877	0,768	0,02915	0,67210	1,07	4,70	74,2	0,892
94,6	72,6	84,4	0,10	0,929	0,804	0,01060	0,92440	1,02	8,40	73,7	0,832
98,2	76,0	90,6	0	0,976	0,880	0,00012	1,18480	1,00	15,30	75,5	0,888

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 0,71008 B = 1,29129

Tableau VI

Ethanol-2-méthoxy-heptane sous la pression de 133 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)						Equations de Redlich-Kister			
$100x_{c_7}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_7}$	Δt °C	X_{c_7}	Y_{c_7}	$\log \gamma_{c_7}$	$\log \gamma_{éth.}$	γ_{c_7}	$\gamma_{éth.}$	$t_{éb.}$ °C	Y_{c_7}	$\log \frac{\gamma c_7}{\gamma éth.}$	$\frac{\gamma c_7}{\gamma éth.}$	α	Y_{c_7}
2,5	70,2	36,7	0,05	0,019	0,310	0,91403	0,00010	8,20	1,001	67,7	0,338	0,853	7,13	22,1	0,304
5	60,8	63,5	0,15	0,039	0,570	0,87312	0,00163	7,48	1,004	62	0,502	0,849	7,06	23,7	0,492
9,5	52,5	76,3	0,10	0,073	0,710	0,80851	0,00544	6,43	1,013	56,4	0,630	0,760	5,75	19,6	0,603
16,8	46,7	82,2	0	0,133	0,779	0,69601	0,01829	4,97	1,043	52,8	0,703	0,664	4,62	17	0,723
47,1	45,1	84,1	0	0,403	0,801	0,30967	0,15855	2,04	1,441	47,7	0,777	0,183	1,52	5,78	0,797
49,8	44,2	83,8	0	0,426	0,797	0,28574	0,17552	1,931	1,498	48,2	0,778				
68,6	45,1	83,6	0	0,625	0,795	0,11697	0,37313	1,309	2,361	48	0,768	-0,218	0,604	2,23	0,787
83	44,8	85,5	0	0,787	0,818										
86,2	44,1	83	0	0,787	0,787							-0,522	0,300	1,19	0,814
88,7	45,1	85,6	0	0,857	0,819	0,01623	0,72317	1,038	5,29	48,8	0,801				
90,4	44,1	83,8	0	0,877	0,797	0,01182	0,67569	1,027	4,74	48	0,932	-0,690	0,204	0,798	0,852
94,6	45,0	84,8	0	0,929	0,810	0,00393	0,74922	1,009	5,61	48,3	0,897	-0,789	0,162	0,478	0,948
98,2	47,8	93	0,10	0,976	0,910	0,00043	0,91546	1,001	8,23	48,7	0,947	-0,879	0,132	0,622	0,890

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 0,95483 B = 0,85546

Les compositions des extrémités du palier sont : X_{c_7} = 0,290 et $\overline{X}_{c_7}$ = 0,636

(2) Les constantes de ces équations sont : b = 0,906 C = 0,02

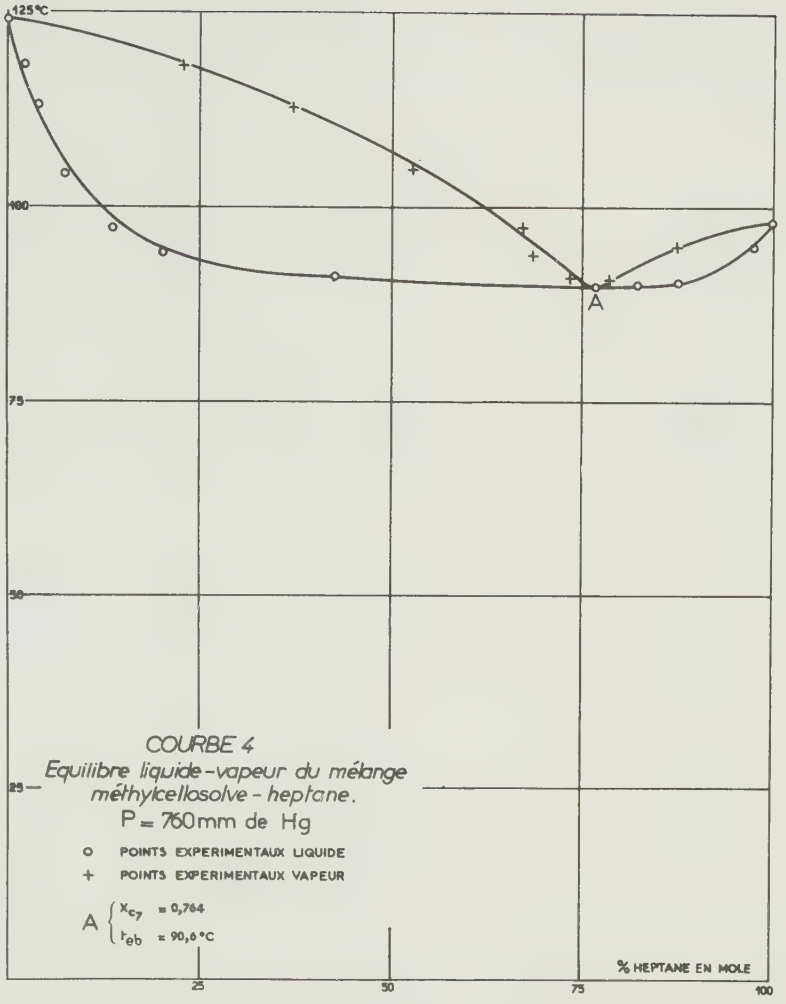
Tableau VII

Ethanol-2-méthoxy-heptane sous la pression de 70 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)					
$100\,x_{c_7}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_7}$	Δt °C	X_{c_7}	Y_{c_7}	$\log\gamma_{c_7}$	$\log\gamma_{éth.}$	γ_{c_7}	$\gamma_{éth.}$	$t_{éb.}$ °C	Y_{c_7}
2,5	57,5	30,5	0,05	0,019	0,250	1,03778	0,00039	10,91	1,001	55,1	0,309
5,1	45,7	67,1	0,10	0,039	0,608	0,99718	0,00162	9,93	1,003	44,9	0,613
9,3	37,1	77,9	0,10	0,072	0,729	0,93216	0,00546	8,55	1,013	38,6	0,742
16,8	32,4	85,5	0,05	0,133	0,818	0,81690	0,01864	6,56	1,044	33,4	0,827
47,1	31,3	86,6	0	0,404	0,831	0,39285	0,17470	2,47	1,495	31,2	0,856
49,4	31,2	84,2	0	0,426	0,802	0,36473	0,19462	2,32	1,565	31,3	0,845
68,6	31,1	84,7	0	0,625	0,808	0,15791	0,42373	1,44	2,65	32,6	0,822
83	32,2	84,6	0,05	0,788	0,807	0,05102	0,68086	1,12	4,79	32,6	0,813
90,4	32,9	85,2	0,10	0,877	0,814	0,01711	0,84952	1,07	7,07	32,7	0,842
96,7	31, 4	96	0	0,957	0,948	0,00209	1,01635	1,00	1,04	33,6	0,915
98,2	33	91		0,974	0,885						

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 1,07799 B = 1,11209

Les compositions des extrémités du palier sont : X_{c_7} = 0,146 et X_{c_7} = 0,866



COURBE 4

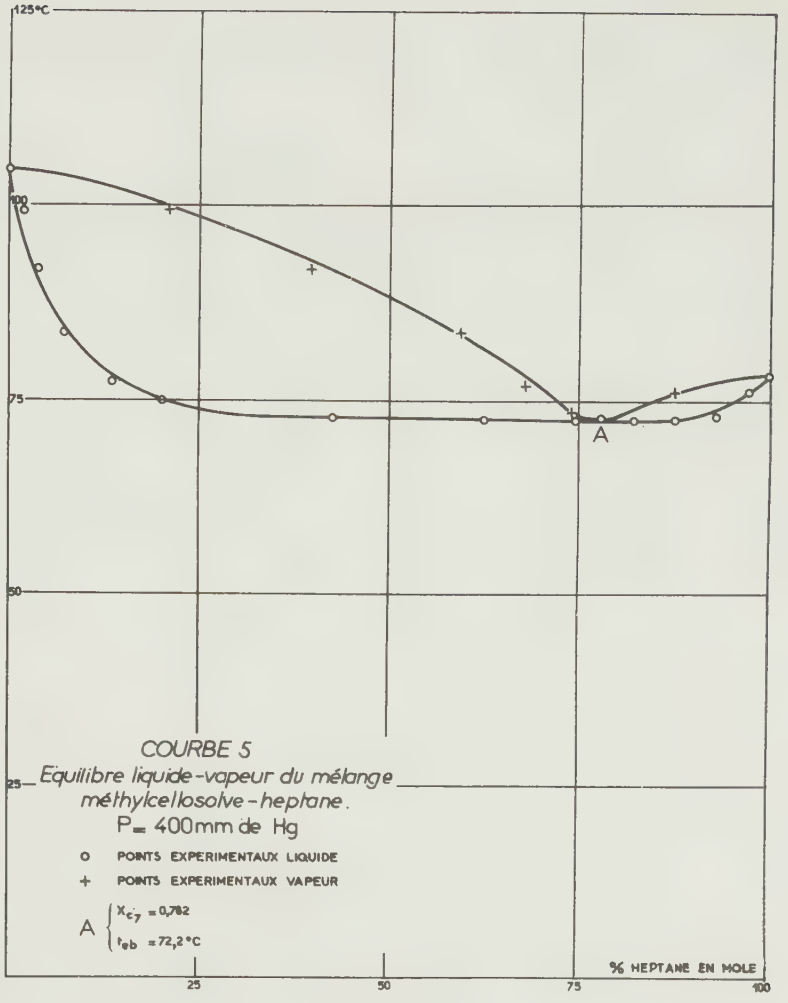
Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve - heptane.

P = 760mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_7} = 0{,}764 \\ t_{eb} = 90{,}6\,°C \end{cases}$



COURBE 5

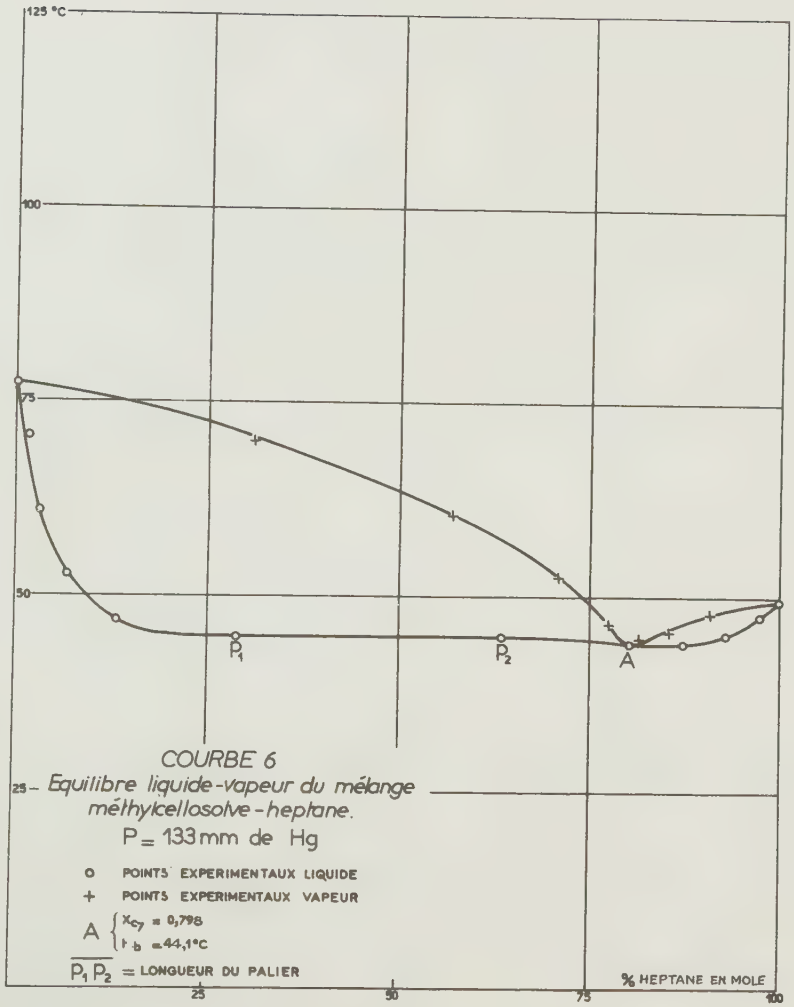
Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve - heptane.

P = 400mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_7} = 0{,}782 \\ t_{eb} = 72{,}2\,°C \end{cases}$



COURBE 6

Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-heptane.

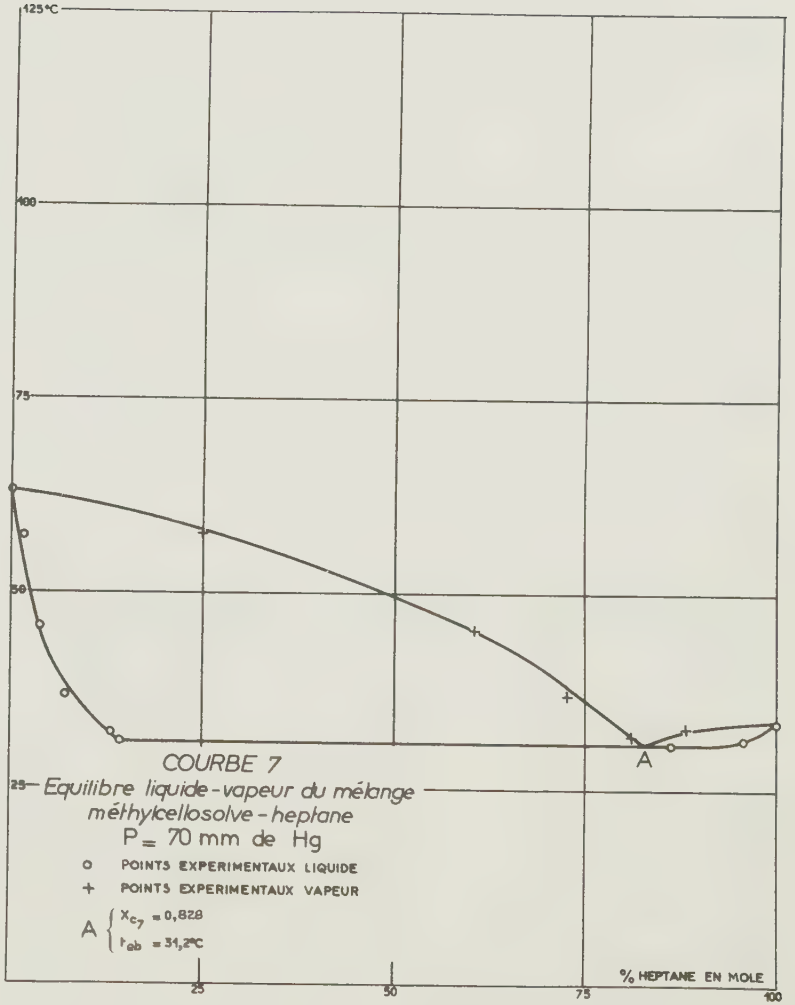
P = 133 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_7} = 0{,}798 \\ t_b = 44{,}1°C \end{cases}$

$\overline{P_1 P_2}$ = LONGUEUR DU PALIER



COURBE 7

Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-heptane

P = 70 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_7} = 0{,}828 \\ t_{eb} = 31{,}2°C \end{cases}$

Sur ces tableaux figurent les valeurs calculées d'après les équations de Van-Laar qui diffèrent assez des valeurs expérimentales sans être aberrantes. Cependant pour la pression de 133 mm de Hg ces équations donnent des résultats très éloignés de ceux de l'expérience. Cette anomalie correspond à l'apparition du système homoazéo-hétérozéotrope. Nous avons tenté d'appliquer les équations de Redlich-Kister mais celles-ci aussi donnent des résultats très différents des données expérimentales.

Mélange hexane-éthanol-2-méthoxy

Pour l'étude de ce mélange nous avons fait nos essais aux pressions de 760, 300, 260 et 150 mm de Hg. Nous avons montré les résultats obtenus aux tableaux VIII, IX, X et XI et construit pour chaque cas respectivement les courbes 8, 9, 10 et 11.

Dans le cas de ce mélange nous avons constaté d'après les résultats calculés que l'anomalie rencontrée précédemment s'accentue quand on passe de l'heptane à l'hexane. En effet, ni les formules de Van Laar ni celle de Redlich-Kister ne s'appliquent plus, qu'il s'agisse d'un azéotrope, d'un hétéroazéotrope ou d'un homoazéo-hétérozéotrope. Ceci explique les lacunes laissées dans les colonnes des tableaux correspondants. Signalons que l'incohérence entre les Y_{c_6} expérimentaux et calculés est d'autant plus forte que le mélange est riche en hexane.

Mélange pentane-éthanol-2-méthoxy

Les expériences ont été faites aux pressions de 760, 600 et 450 mm de Hg ; les tableaux XII, XIII et XIV et les courbes correspondantes 12, 13 et 14 les illustrent.

Les résultats des calculs montrent immédiatement que les équations de Van-Laar ne s'appliquent plus car les "constantes" A et B varient considérablement le long de chaque courbe d'équilibre liquide-vapeur. Par exemple pour P = 760 mm de Hg nous trouvons :

$X_{c_5} = 0,089$ $\quad A = 27,6$ $\quad B = 0,36$

$X_{c_5} = 0,14$ $\quad A = 32,5$ $\quad B = 0,73$

$X_{c_5} = 0,962$ $\quad A = 2,7$ $\quad B = 2,72$

Pour les autres pressions il n'y a aucune amélioration dans les calculs. Les écarts étant encore plus grands que dans le cas de l'hexane, nous n'avons pas jugé utile de pousser les calculs plus loin ni de tenter l'application des formules de Redlich-Kister. Remarquons que dans les tableaux, nous avons dû laisser des lacunes qui correspondent à un seul point où la courbe d'équilibre liquide-vapeur situé, soit sur la branche vapeur où la composition expérimentale du liquide correspondant est inconnue, soit sur la branche liquide ; ce point est trouvé à l'aide de l'ébulliomètre utilisé exclusivement pour la détermination du point d'ébullition. En effet, nous nous sommes servis de celui-ci pour vérifier la branche liquide de la courbe d'équilibre liquide-vapeur et avons remarqué que l'accord entre l'ébulliomètre et l'appareil d'équilibre était excellent.

Dans le cas du pentane, il nous était très difficile de connaître avec précision les points équititres pour les raisons suivantes :

Tableau VIII

Ethanol-2-méthoxy-hexane sous la pression de 760 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)						Equation de Redlich-Kister (2)			
$100x_{c_6}$	$t_{éb.}$ °C	$100y_{c_6}$	Δ t °C	X_{c_6}	Y_{c_6}	$\log \gamma_{c_6}$	$\log \gamma_{éth.}$	γ_{c_6}	$\gamma_{éth.}$	$t_{éb.}$ °C	Y_{c_6}	$\log \frac{\gamma_{c_6}}{\gamma_{éth.}}$	$\frac{\gamma_{c_6}}{\gamma_{éth.}}$	α	Y_{c_6}
2	113,8			0,017		0,73223	0,00007	5,398	1,000	113,1	0,309	0,590	3,89	18,05	0,243
2,7	110,6	37,8	0,2	0,024	0,350	0,72897	0,00014	3,357	1,000	109,7	0,392				
5,6	100	59,2	0,2	0,050	0,562	0,71686	0,00061	5,210	1,001	98,6	0,590	0,608	4,06	21,75	0,532
11,0	83,6	74,4	0,1	0,098	0,720	0,69265	0,00255	4,928	1,006	85,4	0,779				
15,1	78,2	78,5	0,1	0,136	0,765	0,67272	0,00519	4,704	1,012	78,1	0,846	0,628	4,19	31,01	0,830
29,1	67,5	84,3	0	0,266	0,825										
38,9	66,2	86,5	0,05	0,360	0,850	0,53587	0,05288	3,435	1,130	59,8	0,949	0,479	3,01	24,47	0,932
49,7	64	86,6	0	0,466	0,850	0,45748	0,10865	2,867	1,284	58,4	0,954				
84,8	62,5	87,1	0	0,833	0,856	0,11331	0,87960	1,298	7,580	62,4	0,882				
95,2	63,1	87,7	0,1	0,940	0,863	0,02137	1,63580	1,050	43,23	61,4	0,779				
98,2	64,7	89,0	0,1	0,979	0,877	0,00315	2,07919	1,007	119,7	61,6	0,784				

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 0,74039 B = 2,37389

(2) Les constantes de ces équations sont : b = 1,057 c = 0,479

Tableau IX

Ethanol-2-méthoxy-hexane sous la pression de 300 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)					
$100\,x_{c_6}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_6}$	Δt °C	X_{c_6}	Y_{c_6}	$\log \gamma_{c_6}$	$\log \gamma_{éth.}$	γ_{c_6}	$\gamma_{éth.}$	$t_{éth.}$ °C	Y_{c_6}
2	89,5	26,7		0,017	0,243	0,85904	0,00009	7,228	1,000	81,7	0,470
5,6	66	63,9	0,25	0,050	0,610	0,83918	0,00078	6,905	1,002	64,4	0,754
11	49,1	80,6	0,1	0,098	0,786	0,80803	0,00328	6,427	1,008	51,0	0,877
11,2	49,3	81,7	0,1	0,100	0,798	0,80670	0,00343	6,408	1,008	50,7	0,880
15,1	51,2	82,8	0,1	0,136	0,810	0,78249	0,00667	6,060	1,015	45,0	0,920
29,1	39,2	85,7	0	0,266	0,841						
38,9	38,3	86,6	0	0,360	0,850						
49,7	38,4	87,1	0	0,466	0,855						
84,8	37,2	88,2	0	0,833	0,868						
95,3	37,6	88,5		0,946	0,872						
98,2	38,3	90	0,1	0,979	0,888						

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 0,86961 B = 2,52556

Tableau X

Ethanol-2-méthoxy-hexane sous la pression de 260 mm de Hg

Expérience				Calculs	
$100\,x_{c_6}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_6}$	Δt °C	X_{c_6}	Y_{c_6}
1,97	84,1	29,7	0,050	0,017	0,272
5,58	60,8	64,6	0,10	0,050	0,617
11,01	43,3	82,8	0,15	0,098	0,810
29,13	34,8	86,8	0,20	0,266	0,853
49,70	34,5	87,2	0	0,466	0,857
84,80	33,9	86,8	0	0,833	0,853
98,05	34,7	90,3	0	0,978	0,892

Les compositions des extrémités du palier sont :

$X_{1c_6} = 0,305$ et $\bar{X}_{1c_6} = 0,721$

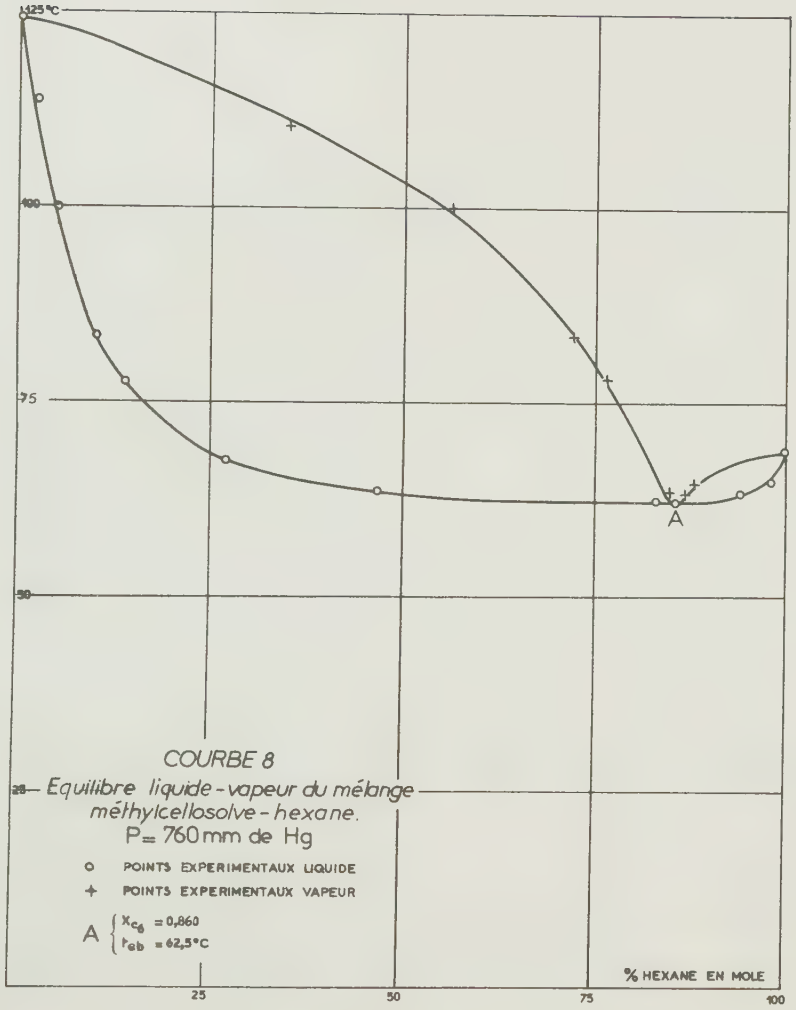
Tableau XI

Ethanol-2-méthoxy-hexane sous pression de 150 mm de Hg

Expérience				Calculs		Equations de Van Laar (1)					
$100\,x_{c_6}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_6}$	Δt °C	X_{c_6}	Y_{c_6}	$\log \gamma_{c_6}$	$\log \gamma_{éth.}$	γ_{c_6}	$\gamma_{éth.}$	$t_{éb.}$ °C	Y_{c_6}
2	70,8	34,2		0,017	0,314	1,15983	0,00038	14,45	1,000	52	0,731
2,7	69,5	34,9	0,30	0,024	0,321	1,14301	0,00074	13,90	1,002	46,5	0,800
3,5	55,0	63,8	0,20	0,031	0,609						
5,6	44,8	75,3	0,20	0,050	0,729	1,08265	0,00306	12,09	1,007	34,7	0,904
8	30,3	83	0,10	0,071	0,812						
49,7	21,2	88,9	0	0,466	0,876	0,01733	0,89760	1,04	7,900	26	0,960
84,8	21,2	88,8	0	0,833	0,875						
95,2	21,5	89	0	0,946	0,877						
98	23,3	91,2		0,978	0,901						

(1) Les constantes de ces équations sont : A = 1,20314 B = 1,15931

Les compositions des extrémités du palier sont : $X_{1c_6} = 0,890$ et $X_{1c_6} = 0,098$



COURBE 8

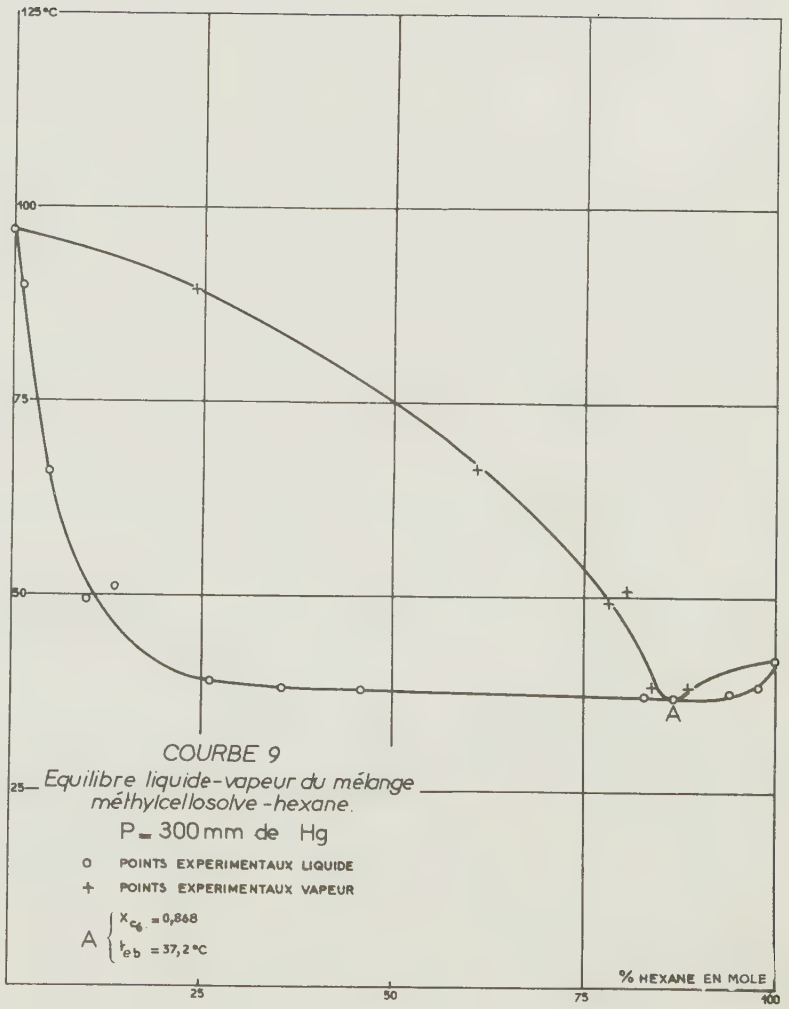
Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-hexane.

P = 760 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_6} = 0{,}860 \\ t_{eb} = 62{,}5\,°C \end{cases}$



COURBE 9

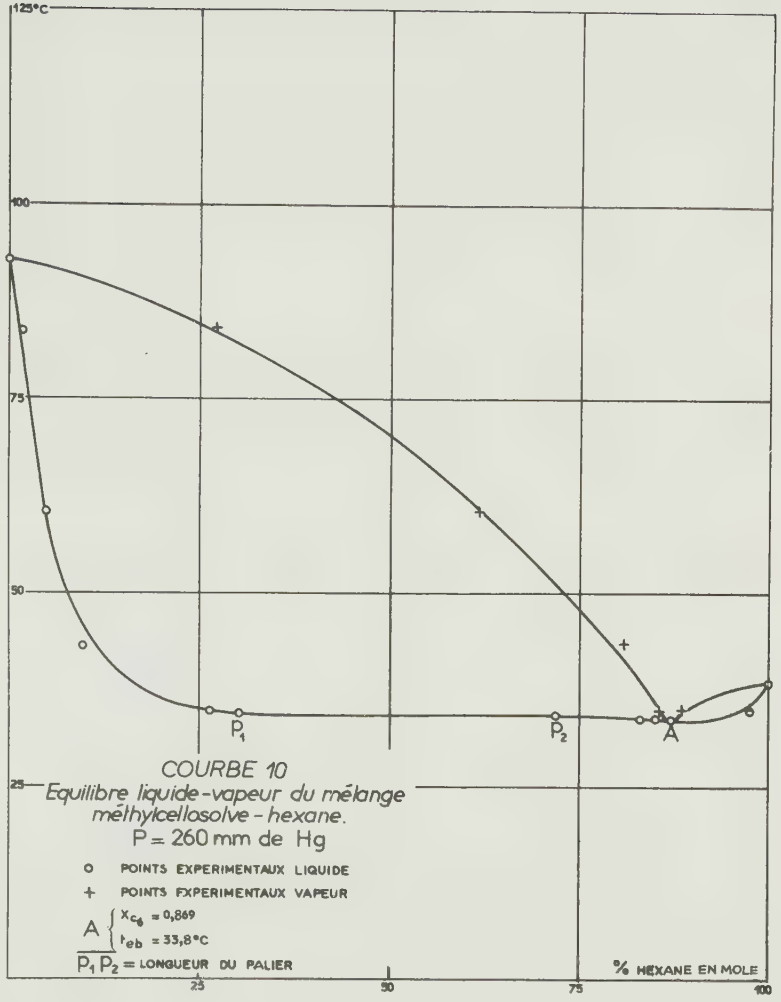
Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-hexane.

P = 300 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_6} = 0{,}868 \\ t_{eb} = 37{,}2\,°C \end{cases}$



COURBE 10

Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-hexane.

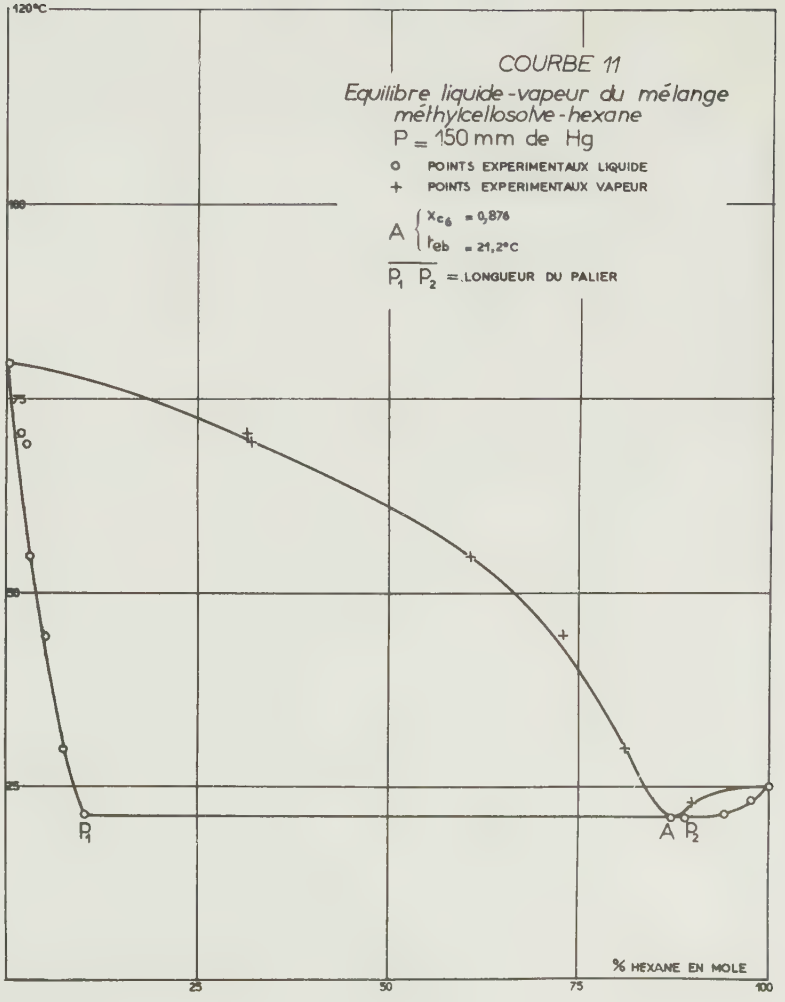
P = 260 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_6} = 0{,}869 \\ t_{eb} = 33{,}8°C \end{cases}$

$\overline{P_1 P_2}$ = LONGUEUR DU PALIER



COURBE 11

Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-hexane

P = 150 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

A $\begin{cases} x_{c_6} = 0{,}876 \\ t_{eb} = 21{,}2°C \end{cases}$

$\overline{P_1 P_2}$ = LONGUEUR DU PALIER

Tableau XII

Ethanol-2-méthoxy-pentane sous la pression de 760 mm de Hg

Expérience						Calculs			Données	
$100\,x_{c_5}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_5}$	Δt °C	$\pi°_{éth.}$	X_{c_5}	Y_{c_5}	γ_{c_5}	$\gamma_{éth.}$	$\log \frac{\gamma c_5}{\gamma éth.}$	π_{c_5}
0,6	121,8		0,2	703	0,06					7650
	118,4	25,2	0,2	630		0,262				7140
1,2	116,8			595	0,013					6840
4,5	81	75,7	0,2	105,6	0,047	0,767	4,19	1,85	0,35	2930
8	57,5	85,9	0,2	55	0,084	0,865	52,2	2,03	1,41	1500
8,5	57,9	84,2	0,2	56	0,089	0,849	4,72	2,25	0,32	1530
9,5	53,2			44	0,10					1320
23	38,6	89,3	0,1	20,7	0,239	0,897	3,47	4,97	-0,15	820
34	37,5	93	0,05	19,6	0,348	0,933	2,58	3,97	-0,19	788
51	37,3	91,5	0	19,3	0,523	0,92	1,71	6,62	-0,59	782
52,5	37,2	86,8	0	19,3	0,539	0,874	1,58	10,7	-0,83	780
79	36,9			19	0,80					777
89	36,5	95	0	18,5	0,894	0,953	1,06	17,8	-1,22	762
90,2	36,5			18,5	0,907					762
96 (1)	36,2	96	0	18,2	0,962	0,962	1	41,5	-1,62	760
97	36,2	96		18,2	0,972	0,962				760

(1) - C'est le point azéotrope (ou homoazéotrope).

Tableau XIII

Ethanol-2-méthoxy-pentane sous la pression de 600 mm de Hg

Expérience					Calculs					Données
$100\,x_{c_5}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_5}$	Δt °C	$\pi°_{éth.}$	X_{c_5}	Y_{c_5}	γ_{c_5}	$\gamma_{éth.}$	$\log \frac{\gamma c5}{\gamma éth.}$	$\pi°_{c_5}$
1,5	110,4	29,8	0,2	470	0,016	0,31	1,95	0,80	-0,34	5940
2,2	108,9	28,1	0,3	450	0,023	0,292	1,31	0,96	0,13	5740
	108,3	26,5	0,2	438		0,276				5615
6,2	72,6	73,9	0,3	119	0,065	0,75	2,94	1,35	0,34	2340
6,5	73,2	75,6	0,2	124	0,068	0,763	2,81	1,21	0,36	2380
8	64,4	80,9	0,2	76	0,084	0,816	3,14	1,58	0,30	1850
10	52,2			42	0,105					1280
11	49,3	82,7	0,2	36,2	0,115	0,834	3,71	3,07	0,08	1170
12,2	45,8			30,4	0,127					1040
15,5	35,2	86,5	0,1	17,2	0,162	0,871	4,45	5,37	-0,07	723
17	33,7	85,7	0,1	16	0,177	0,867	4,23	6,07	-0,16	695
23	31,5	85,5	0,05	14	0,239	0,867	3,38	7,77	-0,36	640
39,4 (1)	30			13	0,402					607
51	30	91,3	0	13	0,523	0,918	1,81	7,94	-0,64	607
52	30			13	0,532					607
68,7 (1)	30			13	0,702					607
79,5	29,8	95	0	12,8	0,803					604
80	29,8	95	0	12,8	0,81	0,953	1,17	11,6	-1	602
96,1 (2)	29,6	96,1	0	12,7	0,963	0,963	1	46,7	-1,67	600

(1) - Ce sont les extrémités du palier

(2) - C'est le point homoazéotrope

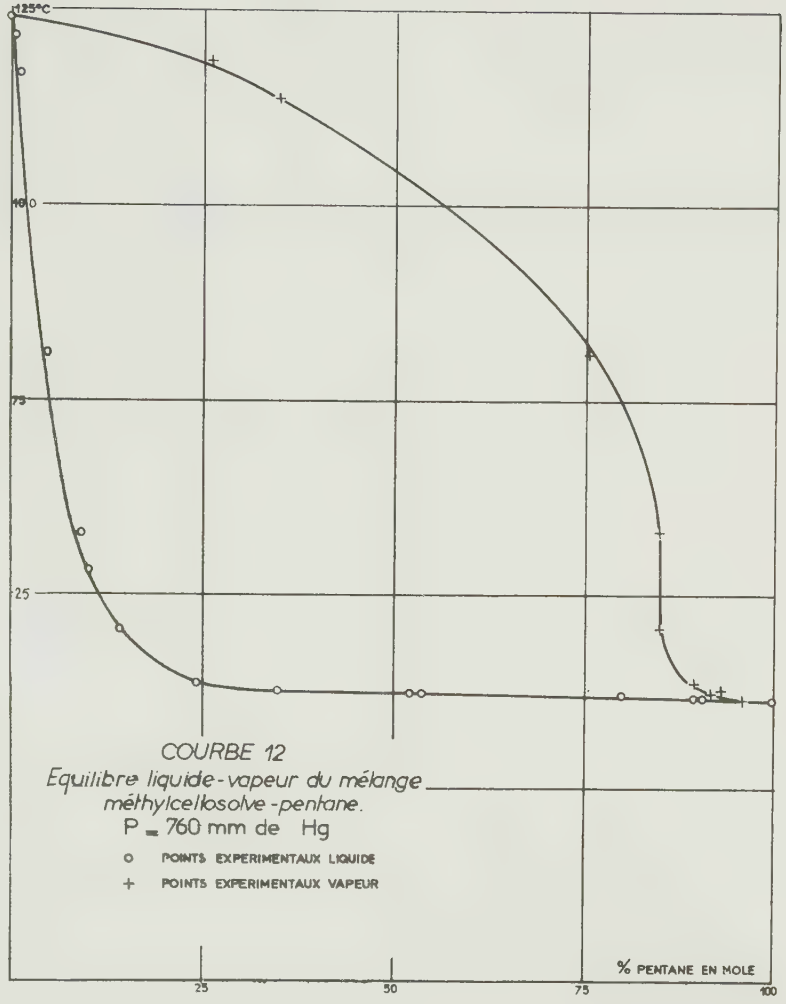
Tableau XIV

Ethanol-2-méthoxy-pentane sous la pression de 450 mm de Hg

Expérience					Calculs					Données
$100\,x_{c_5}$	$t_{éb.}$ °C	$100\,y_{c_5}$	Δt °C	$\pi°_{éth.}$	X_{c_5}	Y_{c_5}	γ_{c_5}	$\gamma_{éth.}$	$\log \frac{\gamma c\,5}{\gamma éth.}$	$\pi°_{c_5}$
1	106,8			417	0,01					5420
	101,6	25,9	0,2	343		0,269				4820
2,3	95,5	37,4	0,2	274	0,024	0,386	0,17	1,03	-0,78	4200
6	67,3	75	0,2	87	0,063	0,76	2,70	1,33	0,31	2020
6,2	57,3	79,9	0,1	54	0,065	0,807	3,72	1,72	-0,66	1490
8	55,2	78,8	0,2	48,8	0,084	0,797	4,10	2,04	-0,30	48,8
10	35,7			18,7	0,105					745
15,5	25,9	87,3	0,1	10,4	0,162	0,878	4,67	6,3	0,13	522
	26,1	85,3	0,05	10,6		0,86				523
25	22,2			8,2	0,261					455
25,3 (1)	22,2	95,2	0	8,2	0,263	0,955	3,63	1,92	0,28	455
51,5	22,2	95,2	0	8,2	0,528	0,955	1,78	5,23	0,47	455
79,5	22,2			8,2	0,803					455
84,3 (1)	22,2	95,2	0	8,2	0,85	0,955	1,12	12,8	-1,06	455
90,6	22,1			8,2	0,912					453
96,2 (2)	22,2	96,2	0	8,2	0,965	0,965	0,99	54,8	-1,74	455

(1) - Ce sont les extrémités du palier

(2) - C'est le point homoazéotrope



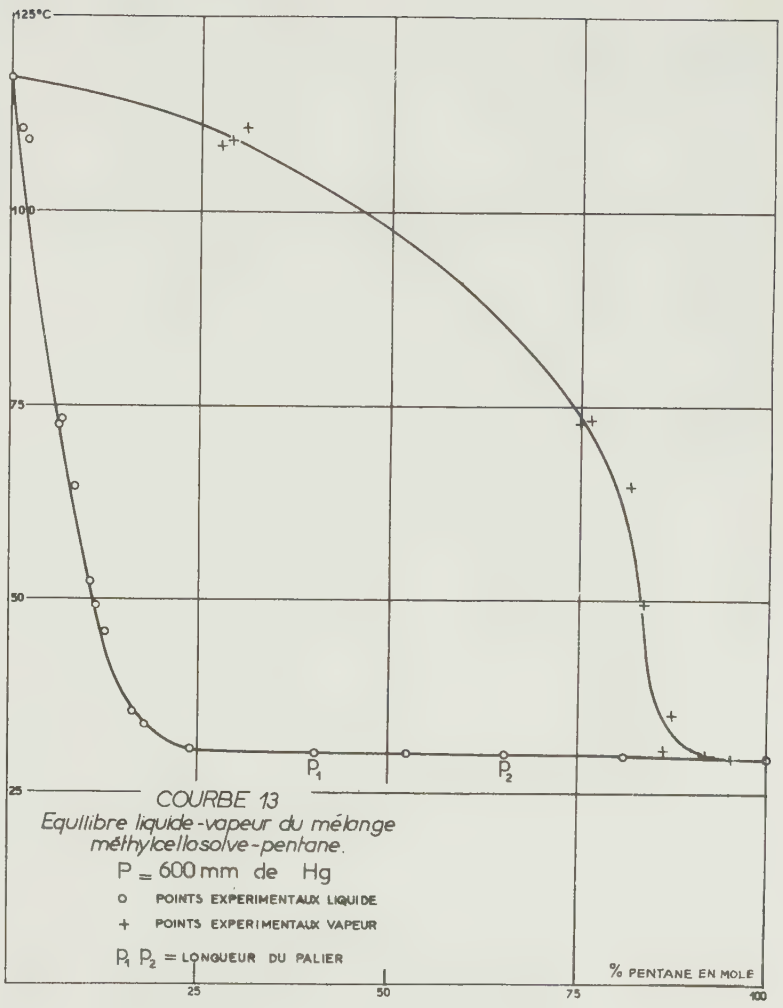
COURBE 12

Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-pentane.

P = 760 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR



COURBE 13

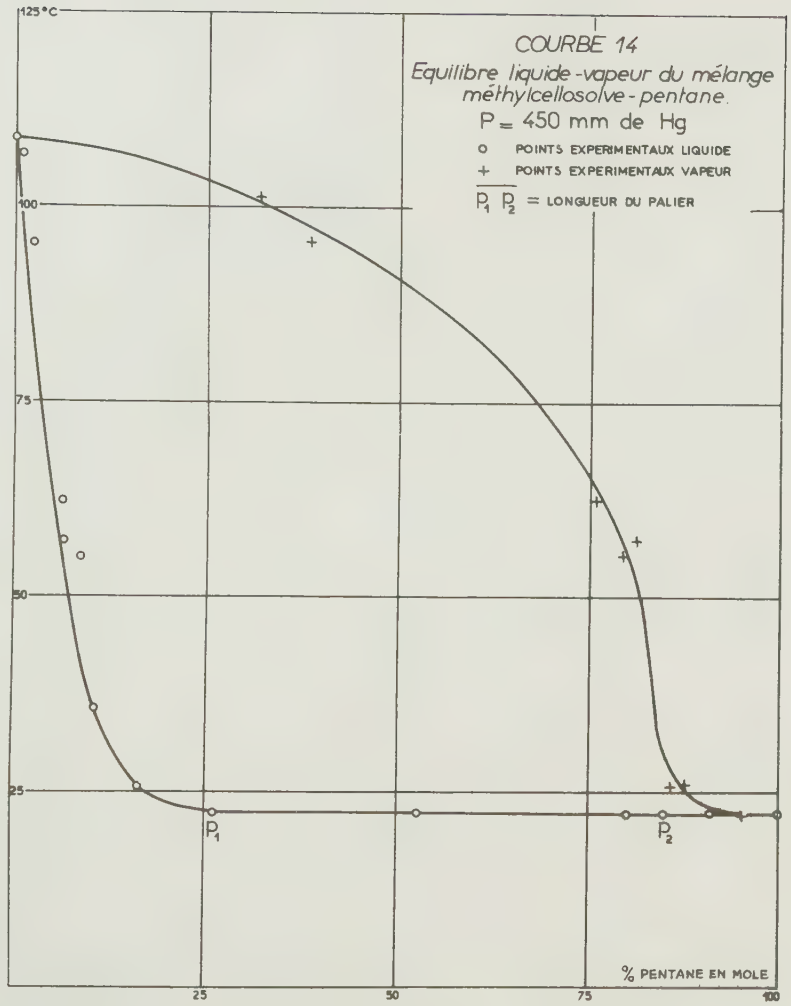
Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-pentane.

P = 600 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

P_1 P_2 = LONGUEUR DU PALIER



COURBE 14

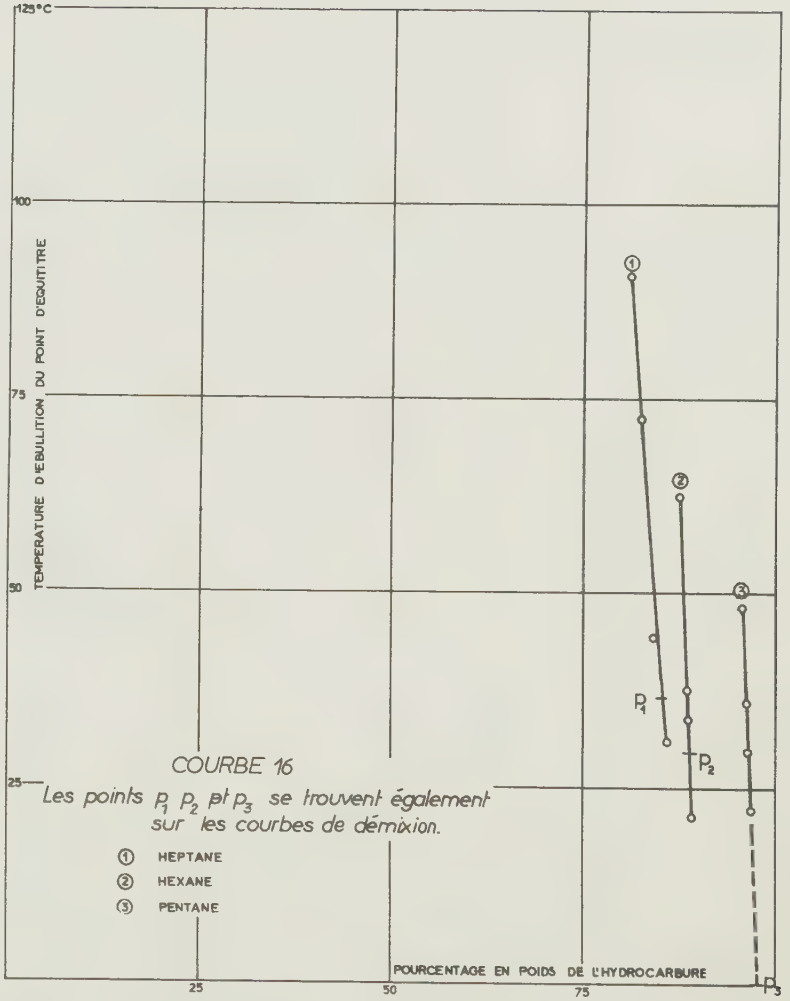
Equilibre liquide-vapeur du mélange méthylcellosolve-pentane.

P = 450 mm de Hg

o POINTS EXPERIMENTAUX LIQUIDE

\+ POINTS EXPERIMENTAUX VAPEUR

$\overline{P_1 P_2}$ = LONGUEUR DU PALIER



COURBE 16

Les points p_1 p_2 et p_3 se trouvent également sur les courbes de démixion.

① HEPTANE

② HEXANE

③ PENTANE

- Ils sont très riches en pentane,
- Ils ont pratiquement le même point d'ébullition que le pentane.

Mais, pour préciser un peu plus ces points, nous avons fait une distillation avec une colonne à remplissage dont le nombre équivalent de plateaux théoriques est de l'ordre de 30. En partant d'un mélange aussi voisin de l'homoazéo-hétérozéotrope que possible, nous avons analysé la vapeur dont la composition différait légèrement de celle du liquide. Nous avons répété cette opération plusieurs fois afin d'obtenir finalement une différence de composition aussi faible que possible entre le liquide et la vapeur de sorte que nous avons pu encadrer le point avec suffisamment de précision.

Ainsi les équations de Van Laar et de Redlich-Kister se révèlent de plus en plus aberrantes lorsqu'on passe de l'heptane au pentane. L'anomalie ainsi observée s'accentue quand le mélange forme un système homoazéo-hétérozéotrope ; elle dépend de la nature de l'azéotropie et de la volatilité de l'hydrocarbure. On pourrait admettre que cette anomalie ne justifie pas une transformation totale de ces formules, mais il faudrait y introduire un facteur correctif afin d'étendre leur domaine d'application. Par contre, nous avons constaté que la formule de Kaiser est d'une application plus générale que ne l'avait prévu l'auteur. En effet, elle est non seulement valable pour les mélanges homogènes mais elle l'est également dans le cas des mélanges hétérogènes et, avec la même précision. Le tableau II ci-après donne, pour les différents mélanges, le degré de précision de la formule.

Tableau II

1) Mélange nitrométhane-eau

P	760	500	250
$\frac{T}{T^\circ}$(nitrométhane)	1,050	1,046	1,043

Valeur moyenne de $\frac{T}{T^\circ}$ = 1,046 ; écart maximum< 0,4 %

2) Mélange éthanol-2-méthoxy-pentane .

P	760	600	450
$\frac{T}{T^\circ}$ éth	1,285	1,287	1,293

Valeur moyenne de $\frac{T}{T^\circ}$ = 1,288 ; écart maximum ≃ 0,4 %

3) Mélange éthanol-2-hexane

P	760	300	260	150
$\frac{T}{T^\circ}$ éth	1,184	1,193	1,192	1,198

Valeur moyenne de $\frac{T}{T^\circ}$ = 1,192 ; écart maximum < 0,7 %

4) Mélange éthanol-2-méthoxy-heptane

P	760	400	133	70
$\frac{T}{T_0}$ éth	1,092	1,095	1,103	1,104

Valeur moyenne de $\frac{T}{T_0} = 1,098$; écart maximum $< 0,6$ %

De plus les points équititres de chaque mélange ont pour lieu géométrique une droite, quel que soit notre mélange (voir la courbe 16). Cette propriété nous permet de situer, avec suffisamment de précision, le point équititre à une pression donnée. Soit P cette pression, la formule :

$$\log P = A - \frac{B}{T}$$

nous donne la température d'ébullition du mélange au point équititre (un tel mélange obéit à la relation ci-dessus qui est établie pour un corps pur). Les deux constantes A et B de cette formule sont déterminées par la droite nommée plus haut.

Le coefficient de cette droite nous montre le sens de l'évolution du point équititre ; son enrichissement en un des constituants, quand la pression varie, est aisé à prévoir.

Cette évolution va très exactement dans le sens qui est conforme à la thermodynamique. Celle-ci nous apprend qu'une augmentation de pression doit, comme c'est le cas ici, changer la composition en faveur de l'éthanol-2-méthoxy et de l'eau qui ont chacun des chaleurs de vaporisation moléculaire plus fortes que leurs partenaires respectifs. Nous pouvons donc facilement et à l'aide de ladite droite, déterminer la pression à laquelle l'azéotrope disparaît. Dans ce cas, le point azéotrope se trouve sur la droite qui correspond à l'un ou l'autre des deux constituants purs. C'est de la même manière que nous avons trouvé les paramètres des points de rencontre de chacun de ces lieux avec la courbe de démixion correspondante, que nous présentons sous forme du tableau III.

Tableau III

MELANGE	Pression en mm de Hg	Température en °C	Composition (en poids)
eau nitrométhane	1 500	104	% 28 en eau
pentane éth.-2-méth.	177	0	% 97 en pentane
hexane éth.-2-méth.	215	29,5	% 88,5 en hexane
heptane éth.-2-méth.	92	36,5	% 85,2 en heptane

La détermination du point équititre, quand il est sur la courbe de démixion, par le

procédé indiqué, fait éviter la recherche de la courbe d'équilibre liquide-vapeur correspondante par tâtonnement. L'étude de cette dernière courbe est simplifiée du fait qu'on connaît la pression sous laquelle elle peut exister.

ANALYSE DES RESULTATS

Il ressort de l'analyse des résultats ci-dessus que le point équititre s'enrichit en hydrocarbure lorsque le nombre de carbone de la chaîne paraffinique décroît :

$$X_{c_7} = 0,764 \qquad X_{c_6} = 0,860 \qquad X_{c_5} = 0,960$$

la pression étant de 760 mm de Hg.

Cette constatation expérimentale entraîne une transformation du diagramme de l'équilibre liquide-vapeur, aboutissant à la "disparition" de l'azéotropie. Celle-ci déduit d'une relation semi-logarithmique dont nous avons remarqué l'existence d'après les résultats expérimentaux de Kurtyka (23) en même temps que les nôtres, à savoir :

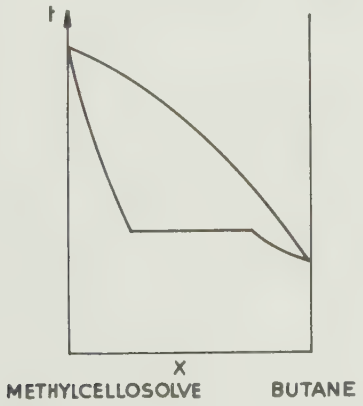
$$\log n = \frac{100\,x}{K} + C^{te} \text{(voir courbe 17)}$$

- n : nombre de carbone de l'hydrocarbure
- K : une constante
- 100 x : le pourcentage en poids de l'hydrocarbure dans le mélange.

Nous pourrions, à l'aide de cette relation, déterminer les deux hydrocarbures limites pour lesquels :

$$x = 0 \quad \text{et} \quad x = 1$$

où le point équititre serait confondu soit avec par exemple $C_{40}H_{82}$, soit avec le butane. Le diagramme de l'équilibre liquide-vapeur, dans le cas de ce dernier hydrocarbure, prendrait la forme suivante :

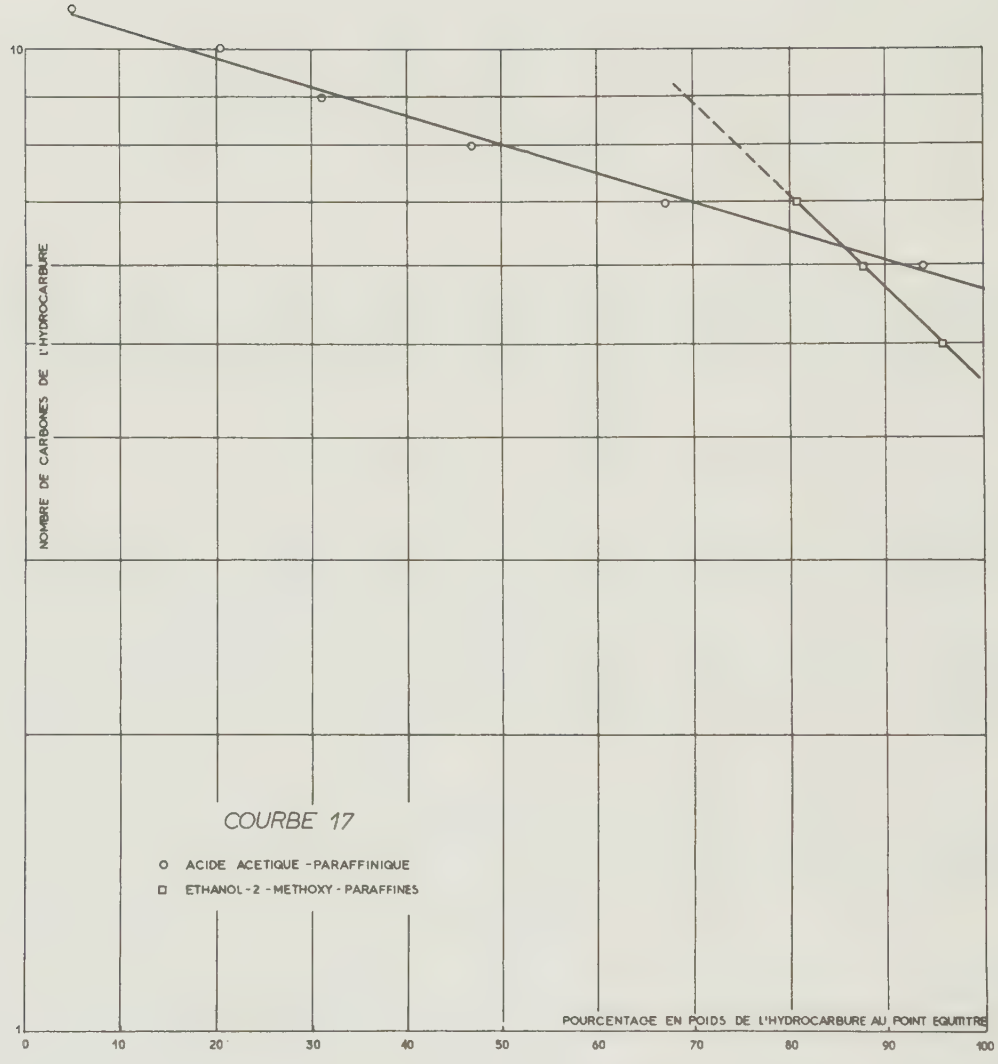


Cette "disparition" de l'azéotropie n'en est en réalité pas une et voici pourquoi :

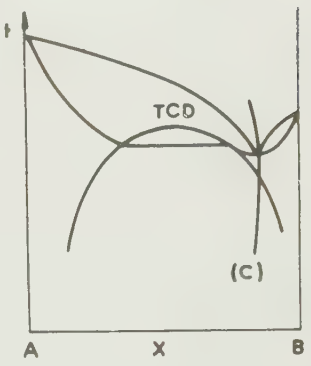
Il est connu que l'azéotropie des mélanges binaires peut exister sous trois formes :

1.- L'homoazéotropie qui est caractérisée par l'homogénéité des phases liquide et vapeur condensée quelle que soit la composition ; nous donnons le mélange heptane-methylcellusolve sous la pression atmosphérique comme exemple.

2.- L'hétéroazéotropie qui est caractérisée par une phase vapeur obligatoirement hétérogène lorsqu'elle est condensée si la phase liquide l'est aussi.


10
1
NOMBRE DE CARBONES DE L'HYDROCARBURE
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
POURCENTAGE EN POIDS DE L'HYDROCARBURE AU POINT EQUITITRE
COURBE 17
ACIDE ACETIQUE - PARAFFINIQUE
ETHANOL - 2 - METHOXY - PARAFFINES

Exemple : heptane-methylcellusolve sous 70 mm de Hg.

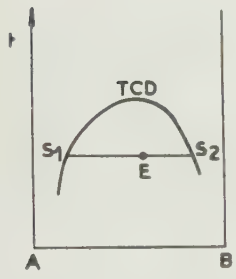


3. - L'homoazéo-hétérozéotropie qui serait l'étape intermédiaire lorsqu'on passe de la première forme à la seconde. Nous pourrions la définir de la façon suivante : c'est la forme où la vapeur condensée est toujours homogène quelle qu'en soit la phase liquide qui se trouve en équilibre avec elle.

Exemple : heptane-methylcellusolve sous 133 mm de Hg.

Nous remarquons aisément que cette définition englobe également le système butane-methylcellusolve que nous avons appelé "disparition" de l'azéotropie qui est en fait un mélange homoazéo-hétérozéotrope.

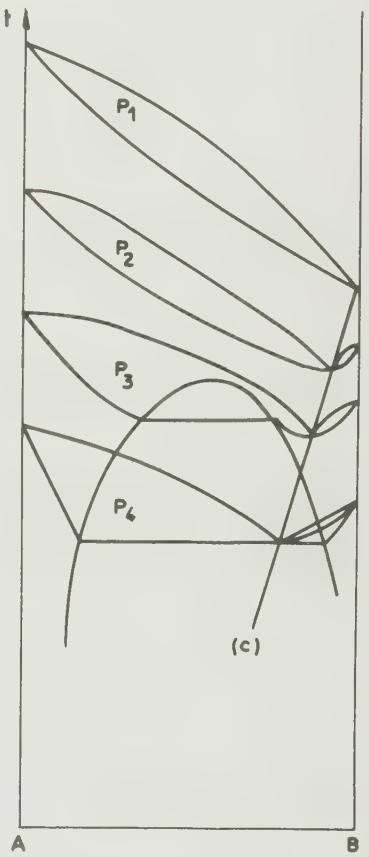
Cette dernière forme de mélange est, de loin, le moins étudié alors qu'il est tout à fait aisé selon nous, de prévoir l'existence. En effet lorsque le lieu géométrique du point équititre (c) ne rencontre pas la courbe de démixion à la température critique de dissolution (maximum : TCD) nous disons que les deux constituants forment, sous certaines pressions, un système homoazéo-hétérozéotrope. (voir schéma ci-dessus).



Nous pensons que ce système existe, de manière plus ou moins apparente, dans la plupart des mélanges partiellement miscibles.

En effet, pour qu'il en soit autrement il faut que (c) passe par TCD. Cela signifie que le point équititre E se trouvant sur le palier S_1 S_2 doit nécessairement partager celui-ci dans le rapport molaire constant de $\frac{ES_1}{ES_2} = \frac{n1}{n_2} = \frac{\text{nombre de moles de la phase liquide 1}}{\text{nombre de moles de la phase liquide 2}}$ (voir la présentation ci-contre).

Cette proportionnalité n'étant pas de règle générale lorsque la pression varie nous pensons qu'il serait fort intéressant de voir, expérimentalement, si la présentation suivante ne constitue pas la forme générale de l'azéotropie, auquel cas tout mélange binaire partiellement miscible, passerait de l'homoazéotrope à l'hétéroazéotrope par l'homoazéo-hétérozéotrope.



t = TEMPERATURE
P = PRESSION

$P_1 > P_2 > P_3 > P_4$

CONCLUSION

Les résultats obtenus et la régularité des courbes d'équilibre liquide-vapeur ainsi que le caractère reproductible de ces résultats prouvent que le dispositif adopté répond assez bien aux exigences de l'expérimentation. Un appareil de ce type, fabriqué en acier inoxydable, pourrait servir à l'étude de mélanges hétérogènes sous pressions élevées.

L'étude des trois derniers mélanges nous a confirmé l'existence du système homoazéo-hétérozéotrope, très peu connu. Un tel système est prévisible selon les données suivantes : la forme de la courbe de dissolution et la composition du mélange à l'état équititre. Il faut donc choisir la pression telle que le point équititre de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, quand elle rencontre la courbe de démixion, tombe en dehors de celle-ci (si cela est possible). Dans un tel système les équations de Van Laar qui sont formulées pour des mélanges azéotropes et hétéroazéotropes sont à vérifier ainsi que les équations de Redlich-Kister qui, elles, ne reposent pas sur un sytème particulier. Dans le cas de nos mélanges aucune de ces équations ne s'applique.

Par contre la relation expérimentale de Kaiser est remarquablement valable dans tous nos mélanges quels que soient leurs systèmes et leurs natures ; elle est d'une application générale.

Le système homoazéo-hétérozéotrope qui apparaît nettement dans le cas des mélanges heptane-éthanol-2-méthoxy et hexane-éthanol-2-méthoxy est, cependant, moins clair pour le mélange pentane-éthanol-2-méthoxy. Les coordonnées du point équititre de ce dernier mélange sont très voisines du point d'ébullition du pentane, quelle que soit la pression.

Nous pensons qu'il serait intéressant de continuer les expériences, tout d'abord sous une pression telle que la courbe de bulle du fuseau liquide-vapeur soit tangente à la courbe de démixion, ensuite, et surtout, étendre l'étude à d'autres hydrocarbures normaux. Si l'éthanol-2-méthoxy donne des mélanges homoazéo-hétérozéotropes avec d'autres hydrocarbures paraffiniques, on pourra prévoir que la différence de température d'ébullition entre le point équititre disparaît selon la longueur de la chaîne. Ainsi, pour le butane, il n'existerait pas de point équititre sous quelque forme que ce soit, tandis que pour le dodécane et les hydrocarbures paraffiniques plus lourds le système hétéroazéotrope plus simple remplace le système homoazéo-hétérozéotrope.

L'expérience nous ayant démontré que le lieu des points équititres de chaque mélange est une droite, nous aurons donc la possibilité de déterminer, pour toute pression, tous les paramètres d'un tel point. Le coefficient angulaire de cette droite permet de prévoir la pression de disparition et le sens de l'enrichissement du point équititre.

Nous avons remarqué que l'équation d'Antoine s'appliquait à nos mélanges au point équititre avec précision.

Nous pensons, aussi paradoxal que cela paraisse, que le système homoazéo-hétérozéotrope est presque aussi fréquent qu'il existe des mélanges partiellement miscibles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1.- BEILSTEIN, Beilsteins' Handbuch Der Organischen Chemie. Springer-Verlag. Berlin, Gottingen, Heidelberg, 106, (1958)
2.- BENEDICT M., SOLOMON E. and RUBIN L.C.- Ing. Eng. Chem. 37, 55 (1945)
3.- BONO D.- Contribution à l'étude des solutions concentrées de non-électrolytes. Thèses Paris (1956)
4.- BOOMER E.H., JOHNSON C.A. and ARGUE G.H.- Canada J. Res. Sect. B, 15, 367 (1937)
5.- CATHALA J., HARDIC H.D. et LECLERC R.- Bulletin de la Société Chimique de France, 1 129 (1950)
6.- COLBURN A.P., SCHOENBORN E.M. and SHILLING D.- Ind. Eng. Chem., 35, 1 250 (1943)
7.- DANS J. und LAX E.- Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag, Berlin, Gottingen, Heildelberg (1949)
8.- DOSS M.P.- Physical Constants of the Principal Hydrocarbons. Technical and Research Division of the Texas Company. New-York City (1943)
9.- FOWLER A.R. and HUNT H.- Ind. Eng. Chem., 33, 90 (1941)
10.- GELUS E. STANLEY M. and MILLER M.E.- Ind. Eng. Chem., 41, 1757 (1949)
11.- GILLESPIE D.T.C.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 38, 575 (1946)
12.- GIVAUDON J.- Thermodynamique appliquée à l'industrie du pétrole.cours à l'E.N.S.P.M. T. I, 150 (1957)
13.- HALA E., PICK J., FRIED V. and VILIM O.- Vapourliquid Equilibrium. Translated by G. Standard, Pergamon Press, London, 86, (1958)
14.- HANSON G.H. and BROWN G.G.- Ind. Eng. Chem., 37, 821 (1945)
15.- HARPER B.G. and MOORE J.C.- Ind. Eng. Chem., 49, 411 (1957)
16.- HELBOLSHEIMER G.- Solvent Extraction of Low Molecular Weight Hydrocarbons. Doctoral Dissertation Series. University Microfilms, Michigan (1942)
17.- HODGMAN C.D., M.S. WEAST R.C., SELBY Ph. D. and S.M. Ph.D. Handbook of Chemistry and Physics. Published by Chemical RUBLER Publishing Co. (1955-56)
18.- HOLLO J. and LENGYEL T.- Investigations on the Vapourliquid Equilibrium Homazeotropes. Institute of Agricultural Chemical Technology. Polytechnical University., Budapest. May 19 (1958)
19.- IBL N.V. and DODGE B.F.- Chem. Eng. Sci., 2, 120 (1953)
20.- JOENES C.A., SCHOENBORN E.M. and COLBURN A.P.- Ind. Eng. Chem. 35, 666 (1943)
21.- KAISER I.- Contribution à l'étude de la distillation. Thèse. Paris (1959)
22.- KRANICH W.L., WAGNER R.E., SUNDSTROM D.W. and SCOTNICK H.- Ind. Eng. Chem., 48, 956 (1956)
23.- KURTYKA Z.- On the azeotropic range of acetic acid with respect to the homologous series of paraffin hydrocarbons. Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences Cl. III, Vol. III, N° 1 (1955)
24.- LACHER J.R. and HUNT R.E.- J. Amer. Chem. Soc., 63, 1 752 (1941)
25.- LANGE N.A.- Handbook of Chemistry. Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New York, Toronto, London (1961)
26.- ORRAND V. COATES J.- Versatile Vapor-Liquid Equilibrium Still. Louisiana State University, N° 1, 52 (1960)
27.- OTHMER D.F. MOELLER W.P., ENGLUND S.W. and CHRISTOPHER R.G.- Ind. Eng. Chem., 43, 707 (1951)

28.- PERRY J.H.- Chem. Eng. Handbook. Mc Graw-Hill Publishing Co Ltd, New-York, Toronto, London (1950)
29.- PITTSBURGH and HOUSTON.- Phase-Equilibria. Chem. Eng. Progress Symposium Series, N° 2, 48, (1952)
30.- POTIER A.- Détermination théorique et pratique des équilibres liquide-vapeur. Presses Documentaires Paris (1951)
31.- PRIGOGINE I. et DEFAY R.- Thermodynamique Chimique. Dunod, Paris (1950)
32.- PRIESTER C.L.D.- Chem. Eng. Progress Symposium Séries, N° 7, 49, (1953)
33.- REDLICH O. and KISTER A.T.- J. Amer. Chem. Soc., 71, 505 (1949)
34.- SAGE B.H. and REAMER H.H.- Chem. Eng. Progress Symposium Series, N°2, 45 (1949)
35.- SCHEELINE H.W. and GILLIAND E.R.- Ind. Eng. Chem., 31, 1 050 (1939)
36.- SCHUMACHER J.E. and HUNT H.- Ind. Eng. Chem., Industrial edit., 34, 701 (1942)
37.- SMITH T.E., BOONER R.F.- Ind. Eng. Chem., 41, 2 867, (1949)
38.- STUTZMAM L.F. and BROWN G.M.- Chem. Eng. Progress. 45, 139 (1949)
39.- VERNER M.- Ind. Eng. Chem., Anal. éd., 15, 375 (1943)
40.- WUITHIER P.- La Distillation. Equilibres liquide-vapeur. Cours à l'E.N.S.P.M. T.I. (1959)
41.- ZAWISZA A.C.- Application of the Corresponding States Law to Azéotropes I. Boiling Temperature and Composition of Binary Azéotropes. Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Série des Sciences Chimiques, N° 6, 7, 313 (1960)
42.- ZIEBORAK and OLSEZEWSKI K.- Hetero-Polyazeotropic Systems. II. Acetonitril-n-Paraffinic Hydrocarbons. Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, N° 12, 4, 823 (1956)

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Rayonnement infra-rouge. Application à l'analyse des mélanges.

Vu et approuvé :
Paris, le 7 juin 1962
Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE